

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

І.М. Іваненко, Т.А. Донцова, О.І. Янушевська

«АДСОРБЦІЯ, АДСОРБЕНТИ ТА КАТАЛІЗАТОРИ НА ЇХ ОСНОВІ»

Лабораторний практикум

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для студентів,
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»
спеціалізацією «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2020

Рецензент: *Букет О.І.*, к.т.н., доцент, доцент, каф. ТЕХВ, ХТФ

Відповідальний редактор: *Концевой А.Л.*, к.т.н., доцент

*Гриф надано Методичною радою КПП ім. Ігоря Сікорського (протокол № 10 від 18.06.2020 р.)
за поданням Вченої ради хіміко-технологічного факультету (протокол № 3 від 27.04.2020 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

Іваненко Ірина Миколаївна, канд. хім. наук, доц.
Донцова Тетяна Анатоліївна, канд. хім. наук, доц.
Янушевська Олена Іванівна, канд. техн. наук, доц.

«АДСОРБЦІЯ, АДСОРБЕНТИ ТА КАТАЛІЗАТОРИ НА ЇХ ОСНОВІ»

Лабораторний практикум

Адсорбція, адсорбенти та каталізатори на їх основі. Лабораторний практикум. [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / Іваненко І.М., Донцова Т.А., Янушевська О.І., КПП ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 1,59 Мбайт). – Київ : КПП ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 108 с.

Анотація

Матеріал, викладений в електронному навчальному виданні, являє собою методичні вказівки до виконання дванадцяти лабораторних робіт. Кожна лабораторна робота включає обов'язкові теоретичні відомості, що є достатніми для розуміння теоретичних основ проведення експерименту, і викладені в формі, доступній для сприйняття студентами. В експериментальній частині кожної роботи перелічені необхідне обладнання, посуд, реактиви, представлений опис схеми установки. Також проаналізовані заходи безпеки при виконанні лабораторних робіт та наведені питання для перевірки знань студентів.

Методичні рекомендації сприяють покращенню якості підготовки студентів ОПП і ОНП Магістр до виконання лабораторних робіт, на проведення яких передбачено 54 години аудиторного часу, згідно навчального плану на 2019-2020 навчальний рік.

Лабораторний практикум дозволяє формувати завдання як для колективної, так і для індивідуальної роботи, надає можливість досліджувати вплив основних умов синтезу неорганічних матеріалів на їх адсорбційні та фотокаталітичні властивості.

© І.М. Іваненко, Т.А. Донцова, О.І. Янушевська, 2020

© КПП ім. Ігоря Сікорського, 2020

ЗМІСТ

Зміст.....	3
ВСТУП.....	5
Лабораторна робота №1 СИНТЕЗ АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ.....	7
Лабораторна робота №2 ВИЗНАЧЕННЯ СУМАРНОГО ОБ'ЄМУ ПОР ТА ГРАНИЧНОГО ОБ'ЄМУ АДСОРБЦІЙНОГО ПРОСТОРУ АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ.....	14
Лабораторна робота №3 ДОСЛІДЖЕННЯ ОБ'ЄМІВ ПОР ТА ПИТОМОЇ ПЛОЩІ ПОВЕРХНІ АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ	22
Лабораторна робота №4 ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОВЕРХНІ АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ	31
Лабораторна робота №5 МЕТОДИ ВИПРОБОВУВАННЯ АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ.....	40
Лабораторна робота №6 ПОБУДОВА ІЗОТЕРМ СОРБЦІЇ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ	48
Лабораторна робота №7 СИНТЕЗ ТОНКОДИСПЕРСНОГО СОРБЕНТУ – НІКЕЛЮ ФЕРОЦИАНІДУ (II).....	54
Лабораторна робота №8 БІОСОРБЦІЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ	60
Лабораторна робота №9 ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ АКТИВНОСТІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ TiO_2	65
Лабораторна робота №10 АДСОРБЦІЯ БАРВНИКІВ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ МАГНІТОКЕРОВАНИМ СОРБЕНТОМ.....	74

Лабораторна робота №11 ПРИГОТУВАННЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ.....	80
Лабораторна робота №12 СИНТЕЗ ТИТАНУ (IV) ОКСИДУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЙОГО АДСОРБЦІЙНИХ І ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.....	85
Список використаної та рекомендованої літератури	97
Додаток А.....	100
Додаток Б	105

ВСТУП

Кредитний модуль «Адсорбція, адсорбенти та каталізатори на їх основі» належить до Циклу професійної підготовки, а саме: до навчальних дисциплін професійної та практичної підготовки і являється профілюючою дисципліною в навчальному плані підготовки за ОПП та ОНП Магістр спеціалізації Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення.

Кредитний модуль «Адсорбція, адсорбенти та каталізатори на їх основі» займає важливе місце у формуванні світогляду сучасного фахівця спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія і є завершальною в навчанні спеціалістів з хімічних технологій неорганічних речовин. Викладання даного кредитного модулю обумовлено тим, що використання сорбентів є широко розповсюдженими не тільки при виробництві неорганічних речовин, а і у багатьох інших галузях, як в Україні, так і в усіх промислово розвинених країнах.

Дисципліна «Адсорбція, адсорбенти та каталізатори на їх основі» займає важливе місце у підготовці сучасних фахівців з технології неорганічних речовин. Її вивчення формує технологічний світогляд, розширює систему базових хіміко-технологічних знань і понять, готує майбутніх фахівців до грамотного виконання технологічних завдань, а також поглиблює навички експериментальної роботи.

Навчальний матеріал дисципліни базується на знаннях аналітичної, фізичної, колоїдної хімії та загальної хімічної технології і розширює спеціалізацію «Хімічна технологія неорганічного синтезу сорбентів, каталізаторів та каталітичних процесів». Виконання лабораторного практикуму сприяє засвоєнню та поглибленому вивченню даної дисципліни, метою якого є ознайомлення з основними технологіями промислового виробництва та випробування найбільш поширеного сорбенту – активного вугілля, оволодіння методами синтезу та дослідження фізико-хімічних властивостей вуглецевих та

інших адсорбентів у лабораторних умовах.

Дані методичні рекомендації визначають порядок виконання, обсяг і зміст звітів із лабораторних робіт та порядок захисту виконаних робіт.

Представлений навчальний посібник являє собою оновлене і доповнене видання навчального матеріалу під назвою «Адсорбція, адсорбенти та каталізатори на їх основі»: Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт для студентів спеціальності «Хімічна технологія неорганічних речовин» денної форми навчання / Уклад.: Іваненко І.М., Донцова Т.А. – К.: НТУУ «КПІ», 2010. – 72 с.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

СИНТЕЗ АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ

Мета роботи: ознайомлення з теорією синтезу активного вугілля; вивчення на практиці процесів активування, окиснення та азотування вугілля. Проведення синтезу трьох різних модифікацій одного вихідного активного вугілля в лабораторних умовах.

1.1. Стислі теоретичні відомості

Активне вугілля є різновидом мікрокристалічного вуглецю, належить до групи графітових тіл і являє собою просторовий. Основний структурний елемент всіх типів вугілля – це система конденсованих ароматичних кілець (структурна одиниця кристалічної решітки графіту) та пов'язаних з ними ланцюжків лінійно полімеризованого вуглецю, що можуть нести різноманітні функціональні групи, аналогічні органічним (рис. 1.1).

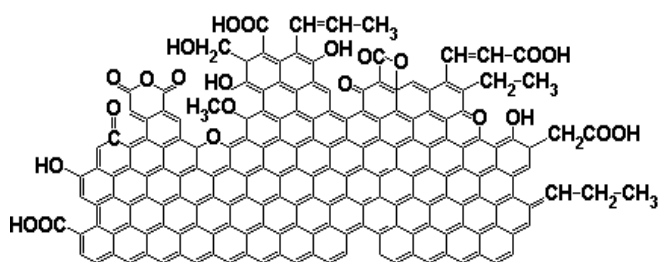


Рис. 1.1. Фрагмент поверхні активного вугілля

В основі синтезу цього класу речовин – здатність вуглеводнів окиснюватися на повітрі та розкладатися при нагріванні. Фактично, активне вугілля можна отримати піролізом будь-якої

мінеральної та органічної вуглецевмісної сировини. При цьому невуглецеві елементи окиснюються до летких оксидів та видаляються, а вільні атоми вуглецю, що утворилися, починають структуруватися в елементарні кристаліти, ланцюжки та аморфний вуглець.

Більшість відомих методів синтезу є лише варіантами єдиного процесу, специфічні умови якого впливають на характеристики одержуваного активного

вугілля. Природну сировину, яку використовують в промисловості для отримання активного вугілля, за походженням класифікують як копальні, рослинно-тваринні та виробничі відходи. Фенолформальдегідні та вінілпіридинові смоли, стирол, дівінілбензол, вініл, полівініл, полівінілдіхлорід та їхні сополімери, а також ряд інших органічних речовин використовують для отримання синтетичного активного вугілля.

Хімія поверхні має суттєвий вплив на властивості вуглецевих сорбентів і визначає їх поведінку у різноманітних фізико-хімічних процесах, в тому числі технологічних. Присутність навіть незначної кількості тих або інших поверхневих функціональних груп або атомів може суттєвим чином впливати на характеристики активного вугілля та докорінно змінювати параметри процесів за його участю. Так, наприклад, аніонообмінна здатність, каталітична активність і адсорбційна ємність вугілля при введенні до його складу не більше ніж 2-3 % кисню або азоту, можуть підвищуватися у декілька разів.

Активування вугілля – складний гетерогенний високотемпературний процес (800-1000 °C), в ході якого під дією рідких або газових активаторів відбувається формування розвиненої поруватої структури, додаткове окиснення та вигорання частини неорганізованого вуглецю, структурування елементарних кристалітів. При активуванні вугілля в інертній атмосфері відбувається термічне руйнування поверхневих $\equiv\text{C}-\text{H}$, $\equiv\text{C}-\text{C}=\text{}$, $=\text{C}=\text{C}=\text{}$ та інших зв'язків і формування на крайових ділянках графітоподібних кристалітів ненасичених валентностей, які при взаємодії з киснем повітря (після охолодження вугілля до кімнатної температури) утворюють переважно ефірні групи. Атоми кисню в ефірній функціональній групі у комбінації з термічно стійкими карбонільними групами, що не розклалися під час піролізу, утворюють так звані піронові структури (рис 1.2), які надають вугіллю основного характеру.

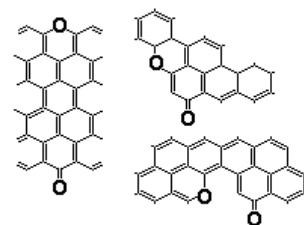


Рис. 1.2. Фрагмент поверхні основного активного вугілля

Окиснення є визнаним методом модифікування поверхні активного вугілля. Взаємодія активного вугілля з окисниками як у газовій, так і у рідкій фазі за кімнатної або більш високої температури призводить до утворення поверхневих функціональних груп кислотного характеру – карбоксильних, фенольних, спиртових, гідроксильних, хітонних та інших (рис. 1.3).

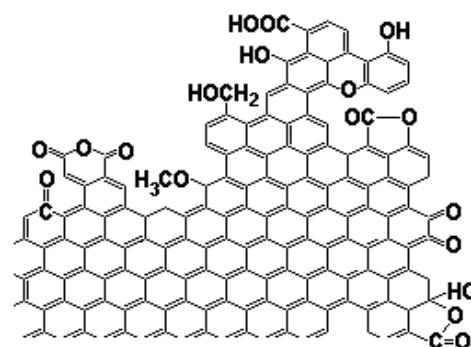


Рис. 1.3. Фрагмент поверхні окисненого активного вугілля

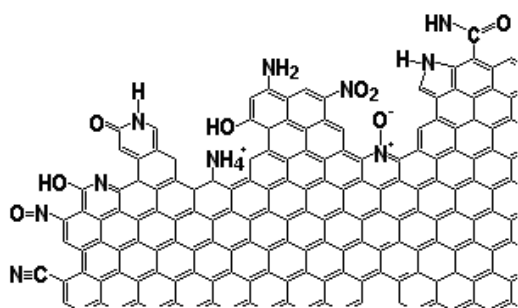


Рис. 1.4. Фрагмент поверхні азотованого активного вугілля

Модифікування азотом досягається обробкою активного вугілля різними азотовмісними речовинами як органічного, так і мінерального походження. При такому способі модифікування атоми азоту хемосорбуються на поверхні активного вугілля у вигляді функціональних груп, або вбудовуються у вуглецеву матрицю в формі гетероатомів (рис. 1.4). Застосування меламіну з метою азотування є достатньо новим методом, який не отримав широкого розповсюдження.

1.2. Експериментальна частина

1.2.1. Прибори, посуд, реактиви

Муфельна піч. Сушильна шафа. Плитка електрична. Апарат для струшування. Ваги технічні. Хімічний термостійкий стакан ємністю 500 см³. Колба конічна ємністю 250 см³. Скляна паличка. Балон з азотом. Концентрований розчин H₂O₂. Меламін.

1.2.2. Опис схеми установки

Для високотемпературних синтезів використовують установку (рис. 1.5), що складається із трубчастої муфельної печі 1 типу СУОЛ, кварцового реактору 2 для прожарювання (довжина 1,2 м, внутрішній діаметр робочої зони 3 см), який за допомогою газовідвідної трубки 3 (внутрішній діаметр 12 мм) з одного боку з'єднується з балоном азоту 4, а з другого за допомогою подібної газовідвідної трубки – із системою вловлювачів-поглиначів. Вловлювач 5, що заповнений розчином сульфатної кислоти з індикатором метиловим оранжевим ($C(H_2SO_4) = 0,5 \text{ моль/дм}^3$), слугує для поглинання аміаку. Поглинач 6, який містить 30 %-вий розчин гідроксиду натрію, служить для поглинання CO_2 , H_2S та інших кислотних газів.

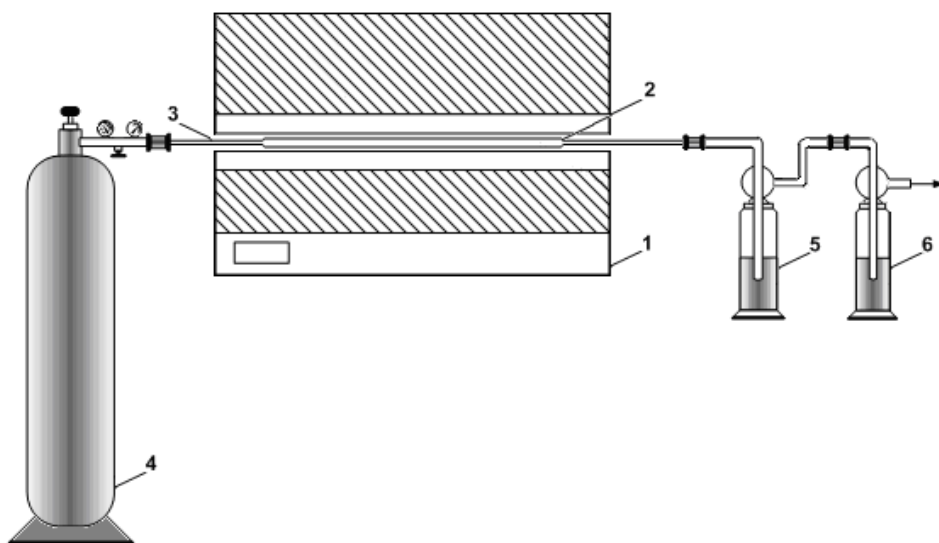


Рис. 1.5. Схема лабораторної установки:

1 – муфельна піч; 2 – кварцовий реактор; 3 – газовідвідна трубка;
4 – балон з азотом; 5, 6 – вловлювачі-поглиначі

1.2.3. Активування вугілля

Наважку вихідного вугілля-сирцю масою $\sim 20 \text{ г}$ зважують на технічних

терезах, після чого за допомогою хімічної лійки завантажують у кварцовий реактор, який розміщують у муфельній печі і за допомогою газовідвідної трубки з'єднують з балоном. Вмикають нагрів печі, відкривають подачу азоту з балону і встановлюють постійну витрату газу приблизно 1-2 бульбашки за секунду, що спостерігається у вловлювачі 5 (рис. 1.5). Після досягнення у печі температури 850 °С, яка надалі підтримуватиметься автоматично, проводять піроліз протягом 1 години, уважно слідкуючи за витратою газів на виході із реактору. По завершенні процесу, не відключаючи подачі азоту, реактор дуже обережно (!) виймають із печі, яку потім виключають (ці операції виконуються навчальним персоналом). Кварцовий реактор і вугілля у ньому охолоджують до кімнатної температури у атмосфері азоту, який безперервно подається в зону реакції. І тільки після повного охолодження системи закривають вентиль балону та від'єднують газовідвідну трубку. Отриманий продукт зважують на технічних терезах і переносять в суху, чисту, заздалегідь підписану ємність, що щільно закривається. Розраховують втрату маси ($\Delta_{\text{акт}}$, %):

$$\Delta_{\text{акт}} = (m_1 - m_2) / m_1,$$

де m_1 – маса вихідного вугілля-сирцю, г;

m_2 – маса отриманого активованого вугілля, г.

1.2.4. Окиснення вугілля

Наважку вихідного вугілля-сирцю масою ~20 г, що зважена на технічних терезах, переносять у хімічний стакан ємністю 500 см³, у який невеликими порціями (~25-30 см³) поступово додають 250 см³ концентрованого розчину пероксиду водню ($C(H_2O_2) = 35\%$). Після додавання кожної порції рідини суміш ретельно перемішують скляною паличкою до повного розкладання H_2O_2 , залишки рідини випарюють на електричній плитці, безперервно перемішуючи суміш. Після подальшого остаточного висушування у сушильній шафі ($T = 100-110$ °С) одержаний продукт зважують і пересипають у суху, чисту,

заздалегідь підписану ємність, що щільно закривається. Розраховують втрату маси ($\Delta_{ок}$, %):

$$\Delta_{ок} = (m_1 - m_2) / m_1,$$

де m_1 – маса вихідного вугілля-сирцю, г;

m_2 – маса отриманого окисненого вугілля, г.

1.2.5. Азотування вугілля

Наважку вихідного активного вугілля масою ~20 г, що зважена на технічних терезах, переносять у конічну колбу ємністю 250 см³, додають 5 г меламіну і 150 см³ дистильованої води, щільно закривають і струшують у апараті для струшування протягом 30 хвилин. Після цього колбу відкривають, ставлять на електричну плитку і, безперервно перемішуючи суміш, випарюють рідину. Після подальшого остаточного висушування у сушильній шафі ($T = 100-110\text{ }^{\circ}\text{C}$) одержаний напівпродукт за допомогою хімічної лійки переносять до кварцового реактору, який газовідвідною трубкою з'єднують з балоном і розміщують у муфельній печі. Подальша послідовність операцій виконується аналогічно п. 1.2.3.

1.3. Техніка безпеки

1. Відкриття балону з азотом виконується тільки викладачем або навчально-допоміжним персоналом.

2. Вмикання електричної муфельної печі здійснюється після перевірки навчально-допоміжним персоналом правильності з'єднання елементів установки.

3. Під час роботи не залишати без догляду лабораторну установку та уважно слідкувати за витратою газів на виході із реактору.

4. Суворо дотримуватись правил роботи з хімічними речовинами та

електричними приладами.

1.4. Контрольні запитання

1.4.1. Допуск до роботи

1. Що таке активне вугілля? Внутрішня структура активного вугілля, її особливості.
2. Сформулювати мету роботи. Надати опис схеми лабораторної установки.
3. Сформулювати основні положення методики отримання активованого, окисненого та азотованого активного вугілля.

1.4.2. Захист роботи

1. Описати методи синтезу активного вугілля.
2. Охарактеризувати сировину для отримання активного вугілля.
3. Сформулювати основні положення способів модифікування активного вугілля.
4. Зазначити особливості хімії поверхні активованого, окисненого та азотованого активного вугілля.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

ВИЗНАЧЕННЯ СУМАРНОГО ОБ'ЄМУ ПОР ТА ГРАНИЧНОГО ОБ'ЄМУ АДСОРБЦІЙНОГО ПРОСТОРУ АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ

Мета роботи: визначити сумарний об'єм пор та граничний об'єм адсорбційного простору активного вугілля.

2.1. Стислі теоретичні відомості

Поруватість адсорбентів визначають, виходячи із їх істинної та уявної густини, і виражають у відсотках від об'єму адсорбенту:

$$P = (d - \delta) \cdot 100 / d,$$

де P – поруватість, %; d – істинна густина, г/см³; δ – уявна густина, г/см³.

Ступінь розвинення поруватості адсорбентів характеризується сумарним об'ємом пор V_{Σ} . У науковій літературі зустрічається позначення v_{Σ} , а також використовуються терміни «максимальний (ад)сорбований об'єм», «об'єм (ад)сорбційного (пористого) простору». Сумарна поруватість може бути знайдена як різниця між об'ємом v_1 , що займає 1 г адсорбенту, і істинним об'ємом його твердої речовини v_2 :

$$V_{\Sigma} = v_1 - v_2.$$

Загальний питомий (уявний) об'єм $v_1 = 1/\delta$. Істинний об'єм v_2 може бути знайдений із істинної густини речовини, оскільки $v_2 = 1/d$.

Уявна густина дорівнює масі одиниці об'єму пористого матеріалу. Її можна визначити методом Кубелка, який базується на припущенні, що об'єм зерен адсорбенту залишається практично незмінним після просочування його парафіном, що заповнює тільки його зовнішні пори. Уявна густина активного вугілля знаходиться також по об'єму ртуті, оскільки ртуть не змочує вугілля і

при атмосферному тиску заповнює не пори вугілля, а тільки пустоти між зернами зразка.

Для вивчення істинної густини необхідно застосовувати рідини чи гази, молекули яких достатньо малі і можуть проникати до найбільш вузьких пор. У якості основного стандартного методу визначення істинної густини прийнято метод заповнення гелієм пор адсорбенту, що був попередньо евакуйований (сферичні молекули гелію мають вандерваальсівський діаметр $D = 2,0 \text{ \AA}$).

Відносна складність методики заставила розробити більш простий – приблизний метод визначення сумарного об'єму пор активного вугілля, за яким отримують величини V_{Σ} , що практично співпадають з величинами, знайденими гелієвим методом. Таким придатним для більшості практичних цілей виявився метод просочування адсорбентів водою при кип'ятінні. За таких умов вода витісняє із пор активного вугілля повітря досить повно. Воду із проміжків між зернами видаляють фільтруванням під вакуумом $60 \pm 5 \text{ мм рт. ст.}$

Вандерваальсівський діаметр молекули води складає $3,5 \text{ \AA}$. Тому використання води замість гелію виключає із загального об'єму адсорбційного простору ті пори, діаметр яких $\leq 3,5 \text{ \AA}$, але $> 2,0 \text{ \AA}$. Це може внести деяку похибку при дослідженні адсорбції деяких газів, наприклад, CO або CO₂ ($D = 2,8 \text{ \AA}$). Однак для адсорбції переважної кількості газів, парів чи розчинених речовин пори таких розмірів недоступні і тому їх можна виключити із сумарної поруватості активного вугілля.

Використовуючи набір пікнометричних рідин з різним розміром молекул (табл. 2.1) і виключаючи послідовно, таким чином, із загального об'єму пор пори з діаметром, що менший за вандерваальсівський розмір цих молекул, можна диференціювати об'єм найдрібніших пор за їх ефективним радіусом. Тоді об'єм пор, який нехтується при заміні пікнометричної рідини 1 рідиною 2, яка має більші молекули, буде складати: $\Delta v = 1/d_1 - 1/d_2$.

**Таблиця 2.1. Вандерваальсівські діаметри молекул
піднометричних рідин**

Адсорбат	D , Å	Адсорбат	D , Å
Вода	3,5	Діоксан	5,9
Метилловий спирт	4,6	Чотирьоххлористий вуглець	6,1
Оцтова кислота	5,1	Толуол	6,3
Етиловий спирт	5,2	<i>n</i> -Гексан	6,7
Ацетон	5,6	Триетиламін	6,9
Бензол	5,8	<i>n</i> -Октан	7,3

Об'єм пор активного вугілля, що заповнюється при відносному тиску $p/p_s \approx 1$, являє собою граничний об'єм (ад)сорбційного простору, що також називається максимальним (ад)сорбційним об'ємом. У деякому наближенні він може бути охарактеризований за даними статичної активності в рівноважних умовах. Максимальна кількість газу (пари), що сорбується одиницею маси сорбенту при рівновазі з газом (парою), що міститься в повітрі за певної температури і має певну концентрацію, називається рівноважною статичною активністю адсорбенту. При постійному тиску вона є функцією температури і концентрації.

Рівноважну статичну активність виражають в см^3 пари або газу (за н. у.), що сорбований(і) на 1 г адсорбенту (a_s $\text{см}^3/\text{г}$); в мг газу (пари) на 1 г сорбенту (мг/г), а також відношенням маси адсорбованого газу (пари) до маси вихідного сорбенту в %. Ці способи вираження пов'язані між собою:

$$a_s [\text{ммоль/г}] = 1/22,4 \cdot a_s [\text{см}^3/\text{г}],$$

$$a_s [\text{ммоль/г}] = 1/M \cdot a_s [\text{мг/г}],$$

$$a_s [\text{ммоль/г}] = 1000/100M \cdot a_s [\%] = 10/M \cdot a_s [\%],$$

де M – молярна маса газу; 22,4 – об'єм 1 ммоль газу (пари) (при н. у.), см^3 .

Часто величину адсорбції відносять до маси адсорбенту, що вміщується в одиниці об'єму шару сорбенту. Якщо Δ – маса 1 см^3 шару адсорбенту (насіпна густина), то рівноважна статична активність 1 см^3 шару адсорбенту складає:

$$a_s [\text{ммоль/см}^3] = \Delta a_s [\text{ммоль/г}].$$

Найбільш розповсюджений метод визначення рівноважної статичної активності твердих пористих матеріалів – ексикаторний.

2.2. Експериментальна частина

2.2.1. Прибори, посуд, реактиви

Сушильна шафа. Аналітичні ваги. Водоструминний насос. Манометр. Секундомір. Сито з полотном № 05. Лійка Бюхнера. Колба Бунзена. Колби конічні ємністю 250 см³, 2 шт. Скляний циліндр ємністю 10 см³. Широкі скляні бюкси з притертими кришками, 8 шт. Ексикатор ємністю 2 дм³ з бензолом. Ексикатор ємністю 2 дм³ з CaCl₂. Шпатель фарфоровий. Затискач. Папір фільтрувальний лабораторний.

2.2.2. Сумарний об'єм пор сорбенту

Метод визначення сумарного об'єму пор по воді оснований на заповненні водою пор розміром від 0,3 до 10⁴ нм при кип'ятінні наважки вугілля у воді та видалення надлишку води з поверхні зерен шляхом відсмоктування за певних умов.

2.2.2.1. Опис схеми установки

Для визначення сумарного об'єму пор по воді збирають пристрій, загальний вигляд якого представлений на рис. 2.1. При роботі водоструминного насосу 1 шляхом зміни витрати води водопровідним краном регулюють розрядження, яке вимірюють манометром 3. Колба 2 слугує буферною ємністю. Запірний кран 4 (зі скляним отвором діаметром 6-8 мм) пристосований для відключення колби 5, до якої кріпиться порцелянова лійка Бюхнера 6.

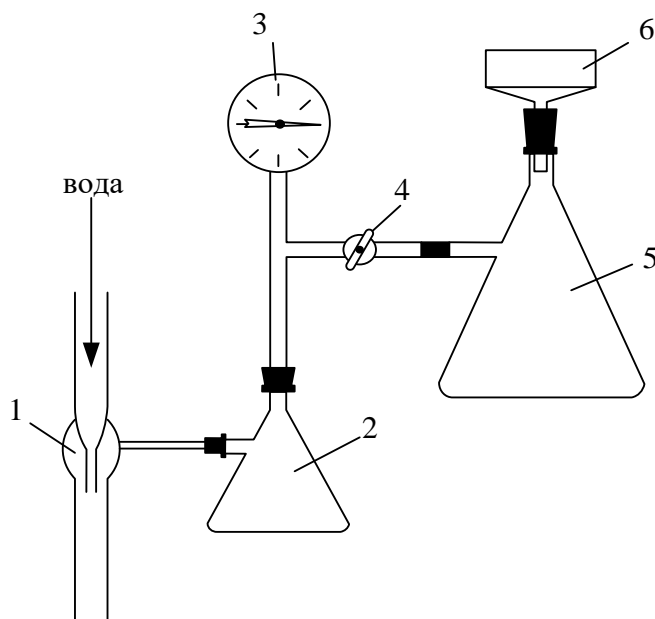


Рис. 2.1. Схема лабораторної установки:
 1 – водоструминний насос; 2 – проміжна буферна ємність;
 3 – манометр; 4 – кран з'єднувальний скляний; 5 – лійка Бюхнера;
 6 – колба Бунзена

2.2.2.2. Проведення аналізу

Перед початком визначення сумарного об'єму пор вугілля відсіюють від пилу на ситі з полотном № 05, потім висушують в сушильній шафі за температури 100-110 °С в шарі не більше 5 мм протягом 1 години у порцеляновій чашці. Із висушеної проби насипають в мірний циліндр при слабкому струшуванні 10 см³ вугілля і пересипають в попередньо зважений бюкс, закривають кришкою і зважують з похибкою не більше ніж 0,01 г.

Після зважування вугілля кількісно переносять до конічної колби, заливають 100 см³ води і відмічають її рівень. Уміст колби кип'ятять протягом 15 хвилин, після чого додають холодну дистильовану воду до початкового об'єму і зовнішню поверхню колби охолоджують водою з крану до кімнатної температури.

На дно порцелянної лійки 6 вкладають паперовий фільтр і змочують його водою. При закритому крані 5 в системі створюють розрядження 60 мм рт. ст.,

потім поворотом крану 5 створюють розрядження в колбі, після чого колбу знову відключають. Увесь час уважно стежать за тим, щоб при відсмоктуванні фільтр щільно прилягав до дна лійки і щоб з'єднувальні шланги не перетискали потік повітря.

Уміст конічної колби обережно без втрат переносять в лійку Бюхнера і розрівнюють вугілля по поверхні фільтру шпателем. Поворотом крану починають відсмоктування, одночасно починають відлік часу секундоміром, і протягом 3 хвилин підтримують розрядження 60 мм рт. ст.

По закінченні цього часу вугілля зсипають в бюкс, в якому проводили початкове зважування, для чого колбу з лійкою обережно нахиляють при відкритому крані, слідкуючи за тим, щоб вода не потрапила у лійку. Зерна, що залишились на фільтрі, акуратно знімають шпателем, переносять в бюкс без втрат і закривають кришкою. Бюкс з вологим вугіллям зважують з похибкою не більше ніж 0,01 г не пізніше чим через 3 хвилини після закінчення відсмоктування.

Перекривають кран, знімають фільтр, із колби виливають воду та готують установку для наступного досліду. Результати двох паралельних дослідів не повинні розрізнятися між собою більше ніж на 5 %. Розрахунок сумарної поруватості ведуть за формулою:

$$V_{\Sigma} = (m_p - m_o) / m_o \cdot d_{H_2O},$$

де m_p – маса вологого активного вугілля (без бюкса), г; m_o – маса вихідного активного вугілля (без бюкса), г; d_{H_2O} – густина води за даної температури, г/см³.

2.2.3. Рівноважна статична активність сорбенту

Наважку активного вугілля масою ~1 г, що взята із точністю до 0,001 г, поміщують в попередньо зважений (разом з кришкою) скляний бюкс, ставлять у нагріту до температури 100-110 °С сушильну шафу і відкривають кришку.

Кожні 30 хвилин закритий охолоджений до кімнатної температури в ексикаторі з CaCl_2 бюкс зважують на аналітичних вагах. Коли відхилення між результатами двох послідовних зважувань не перевищуватиме 0,5 %, бюкс із вугіллям залишають відкритим в ексикаторі з бензолом на добу.

По закінченні цього часу бюкс закривають і зважують на аналітичних вагах. Об'єм адсорбційного простору розраховують за формулою:

$$a_s = (m_p - m_o) / m_o \cdot d_b,$$

де m_p – маса вугілля після контакту із бензолом (без бюкса), г; m_o – маса вихідного (сухого охолодженого) активного вугілля (без бюкса), г; d_b – густина бензолу за даною температури, г/см³.

Усі отримані експериментальні дані заносять до табл. 2.2.

Таблиця 2.2. Експериментальні дані

Марка	V_Σ , см ³ /г	a_s , см ³ /г

2.3. Техніка безпеки

1. При роботі на лабораторній установці необхідно слідкувати, щоб при відсмоктуванні фільтр щільно прилягав до дна лійки (повітря не повинно "свистіти") і щоб з'єднувальні шланги не перетискали потік повітря.

2. При перенесенні вологого вугілля із лійки до бюксу не допускати втрати зерен адсорбенту.

3. Для запобігання термічних опіків при вилученні гарячого бюксу із сушильної шафи слід користуватися металічним захватом.

4. Усі роботи з бензолом проводити у витяжній шафі.

2.4. Контрольні запитання

2.4.1. Допуск до роботи

1. Мета роботи. Техніка безпеки.
2. Поняття сумарного об'єму пор та граничного об'єму адсорбційного простору, методи їх визначення у лабораторних умовах.
3. Схема лабораторної установки, порядок і правила безпечної роботи на ній.

2.4.2. Захист роботи

1. Чим характеризується і як виражається поруватість активного вугілля?
2. Якими методами можна визначити уявну та істинну густину поруватого тіла?
3. Що називають рівноважною статичною активністю адсорбенту? Від чого вона залежить?
4. Яка різниця між сумарним об'ємом пор, максимальним адсорбованим об'ємом, об'ємом адсорбційного простору та об'ємом пористого простору? Які одиниці виміру мають ці величини?
5. Що таке граничний об'єм адсорбційного простору, максимальний адсорбційний об'єм? У яких одиницях вони можуть вимірюватися?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ОБ'ЄМІВ ПОР ТА ПИТОМОЇ ПЛОЩІ ПОВЕРХНІ АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ

Мета роботи: визначити об'єми мікро-, перехідних та макропор, а також питому площу поверхні зразка активного вугілля.

3.1. Стислі теоретичні відомості

Більшість марок активного вугілля, що використовується на практиці, має всі три різновиди пор, які являють собою єдину розгалужену систему, в якій перехідні пори є відгалуженням від макропор, а мікропори – продовженням перехідних пор. Характер поруватості активного вугілля визначається властивостями вихідного матеріалу, умовами карбонізації і активації. Пориста структура має великий вплив на перебіг адсорбційних, іонообмінних, каталітичних та інших процесів на поверхні адсорбентів.

Активне вугілля має досить високі величини питомої поверхні (500-1000 м²/г і більше). Ці сорбенти зазвичай характеризуються розвинутою полідисперсною структурою, а спеціальними синтезами можуть бути отримані зразки з вузьким розподілом пор за радіусами необхідних розмірів.

Величина сумарного об'єму пор адсорбенту не дає уявлення про його активність і максимальний об'єм речовини, який може поглинути із пари або розчину цей адсорбент. Частина загальної кількості пор може мати достатньо крупні розміри (макропори), внаслідок чого вона не заповнюється повністю при капілярній конденсації пари навіть при відносному тиску, що наближається до одиниці. Адсорбція на поверхні цих пор також мізерно мала, оскільки мала їх поверхня.

Об'єм перехідних пор відіграє значну роль в поглинанні речовини. Цей

об'єм може бути оцінений по кількості капілярно сконденсованої пари при $p/p_s \approx 1$ (зазвичай виміри ведуть при $p/p_s \approx 0,9$). Адсорбційна ємність перехідних пор при відносному тиску, що недостатній для початку капілярної конденсації парів на них, може характеризуватися величиною питомої площі поверхні ($S_{\text{пит}}$).

У неоднорідно поруватих тілах доля загальної поруватості, що припадає на мікропори, інколи перевищує об'єм решти пор. Доля пористості, що припадає на мікропори, заповнюється при адсорбції парів об'ємно при тисках, що відповідають початку капілярної конденсації. Адсорбційну ємність цієї частини структури адсорбенту найбільш однозначно визначає об'єм мікропор.

Таким чином, пористі адсорбенти повинні бути охарактеризовані, що найменше, чотирма параметрами – сумарним об'ємом всіх пор, а також об'ємами макро-, перехідних і мікропор. Більш детальна характеристика пористої структури адсорбентів можлива лише за наявності відомостей про розподіл об'єму кожної із цих основних груп пор за їхніми радіусами (r).

Найбільш крупні пори, враховуючи і безпосередньо видимі при невеликому збільшенні – макропори з $r > 50$ нм. Перехідні пори – більш крупний різновид, їх радіус знаходиться в межах 2-50 нм. При сорбції парів в області високих відносних тисків (аж до тиску насичення) в цих порах відбувається капілярна конденсація – скраплення парів в результаті зниження пружності насиченої пари над увігнутий меніском рідини. Мікропори – найдрібніші пори, їх розміри молекулярного порядку ($r < 2$ нм). Їм належить практично вся поверхня, на якій відбувається адсорбція.

На долю макропор від загального об'єму пор 1 г активного вугілля зазвичай припадає 0,2-0,5 см³/г, мезопор – 0,02-0,1 см³/г (в спеціальних випадках – у вугілля, що призначене для сорбції крупних молекул, до 0,7 см³/г), мікропор 0,15-0,60 см³/г. Питома поверхня вугільних адсорбентів забезпечується більшою мірою макро- і мезопорами, так як згідно уявлень, що витікають із теорії об'ємного заповнення мікропор, визначення поверхні мікропор не має

фізичного змісту.

3.2. Експериментальна частина

3.2.1. Прибори, посуд, реактиви

Сушильна шафа. Аналітичні ваги. Рефрактометр. Пікнометри на 10 см³, 6 шт. Мірні колби з резиновими пробками ємністю 100 см³, 6 шт. Склояні пробірки з резиновими пробками ємністю 50 см³, 8 шт. Склояні градуйовані ампули із щільно притертими пробками ємністю 25 см³, 6 шт. Склояні не градуйовані ампули із щільно притертими пробками ємністю 10 см³, 6 шт. Хімічні лійки з вузьким горлом, 8 шт. Піпетки хімічні градуйовані ємністю 5 см³, 1 шт. та ємністю 25 см³, 3 шт. Піпетки хімічні не градуйовані ємністю 5 і 25 см³ по 1 шт. Склояна паличка. Папір фільтрувальний. Ізопропіловий спирт. Толуол. Ізооктан.

3.2.2. Об'єм макропор

Об'єм макропор ($V_{\text{мак}}$, см³/г) вугілля знаходять за різницею між сумарною пористістю V_{Σ} (п. 2.2.2.) і граничним об'ємом адсорбційного простору a_s (п. 2.2.3.):

$$V_{\text{мак}} = V_{\Sigma} - a_s.$$

3.2.3. Об'єм мікропор і перехідних пор

3.2.3.1. Побудова калібрувального графіку

У шістьох пронумерованих мірних колбах ємністю 100 см³ із щільно притертими пробками готують шість вихідних розчинів ізопропілового спирту

у воді концентрації $c_o = 0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5; 5,5$ моль/дм³. Для цього в колби піпеткою приливають 3,8; 11,5; 19,1; 26,7; 34,4; 42,0 см³ ізопропанолу і доводять об'єми водою до мітки. Уміст колб ретельно перемішують і вимірюють показник заломлення вихідних розчинів ($n_{D(B)}^{20}$) (Додаток А).

Отримані дані заносять до табл. 3.1 і будують калібрувальний графік – залежність показника заломлення ($n_{D(B)}^{20}$) від концентрації вихідного розчину ізопропанолу (c_o , моль/дм³).

3.2.3.2. Проведення аналізу

Перед початком визначення оптичних показників заломлення розчинів після контакту з вугіллям висушують в сушильній шафі при температурі 100-110 °С протягом 1 години.

У шістьох пронумерованих скляних пробірках на 50 см³ із резиновими пробками зважують по 1 г активного вугілля з точністю до 0,01 г і приливають по 25 см³ приготованих розчинів спирту (п. 3.2.3.1). Уміст ампул ретельно перемішують, одночасно готують ще дві ампули (контрольні) – з паралельним і холостим дослідом.

Потім уміст ампул швидко відфільтровують через сухий знезолений фільтр (фільтр водою не змочувати, перші порції фільтрату відкидати!) і визначають показники заломлення рівноважних розчинів ($n_{D(P)}^{20}$).

3.2.3.3. Обробка і представлення результатів

Будують ізотерму адсорбції спирту на досліджуваному зразку (рис. 3.1).

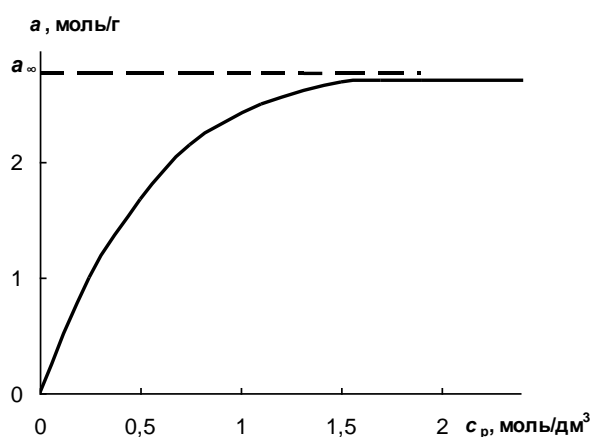


Рис. 3.1. Ізотерма адсорбції
ізопропілового спирту на березовому
активному вугіллі

Для цього по осі абсцис відкладають значення рівноважної концентрації розчину ізопропілового спирту c_p , що знайдені за калібрувальним графіком, а по осі ординат – відповідне значення адсорбції a ізопропанолу, розраховане за формулою:

$$a = (c_0 - c_p) \cdot V / 1000 \cdot m,$$

де V – об'єм розчину ізопропанолу,

см³; m – маса наважки адсорбенту, г. Усі дані заносять до табл. 3.1.

Таблиця 3.1. Дані аналізу вихідних і рівноважних розчинів ізопропанолу

№ колби	1	2	3	4	5	6
c_0 , моль/дм ³	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5
$n_{D(в)}^{20}$						
$n_{D(р)}^{20}$						
c_p , моль/дм ³						
a , ммоль/г						

Відшукавши за графіком граничне значення адсорбції a_∞ (моль/г), розраховують об'єм мікропор ($V_{\text{мік}}$, см³/г) і перехідних пор ($V_{\text{пер}}$, см³/г):

$$V_{\text{мік}} = a_\infty \cdot V_m; V_{\text{пер}} = a_s - V_{\text{мік}},$$

де V_m – мольний об'єм ізопропілового спирту, см³/моль.

Відповідно отриманим даним будують структурну криву досліджуваного активного вугілля. Вона являє собою залежність розрахованих об'ємів вивчених різновидів пор від їх радіусу. При побудові графіку припускають, що радіус мікропор складає 10⁻⁸ см, перехідних – 10⁻⁶ см і макропор – 10⁻² см.

3.2.4. Питома поверхня

Метод рідиннофазної адсорбції толуолу із розчинів його в ізооктані придатний для швидкого визначення питомої поверхні високоактивних адсорбентів. Однак невиміряною залишається невелика частина поверхні, що приходить на тонкі пори, які не доступні молекулам толуолу. Безпосередня задача цього методу – визначення максимальної адсорбції толуолу (вона пропорційна питомій площі поверхні).

3.2.4.1. Приготування вихідних розчинів толуолу

У шістьох пронумерованих градуйованих скляних пробірках ємністю 25 см³ із шліфами та щільно притертими пробками готують шість вихідних розчинів толуолу в ізооктані різної концентрації (c). За допомогою циліндру в пробірки приливають об'єми толуолу (V_T) та ізооктану (V_{iz}), як вказано в табл. 3.2, ретельно перемішують і вимірюють показник заломлення ($n_{D(20)}^{20}$) та густину (d_{20}) отриманих розчинів. У разі, якщо виміряне значення n_D^{20} відрізняється від заданого (см. табл. 3.2) більше ніж на 0,0003, концентрацію розчину корегують додаючи необхідний компонент, і знову вимірюють показник заломлення.

Таблиця 3.2. Показники вихідних розчинів толуолу в ізооктані

№ колби	1	2	3	4	5	6
c , % об.	27,1	30,0	32,8	35,7	38,5	41,4
V_T , см ³	5,4	6,0	6,6	7,1	7,7	8,3
V_{iz} , см ³	14,6	14,0	13,4	12,9	12,3	11,7
$n_{D(20)}^{20}$	1,4200	1,4230	1,4260	1,4290	1,4320	1,4350
d_{20} , м ³ /Г						

3.2.4.2. Проведення аналізу

Шість пронумерованих скляних не градуйованих пробірок ємністю 10 см³ із шліфами та щільно притертими пробками зважують на аналітичних вагах (m_1). У кожену ампулу вносять рівно по 1 г активного вугілля з точністю 0,01 г (m), приливають 4-5 мл приготованого розчину толуолу в ізookтані (п. 3.2.4.1) на 1-2 мл вище рівня адсорбенту і знову зважують (m_2).

Усі отримані експериментальні дані заносять в таблицю 3.3 і розраховують масу розчину толуолу, що залитий у кожену ампулу (m_T). Уміст пробірок ретельно перемішують і вимірюють показник заломлення рівноважних розчинів ($n_{D(p)}^{20}$).

Якщо температура в лабораторії відрізняється від 20°C, значення показників заломлення ($n_{D(b)}^{20}$ та $n_{D(p)}^{20}$) перераховують на реальну температуру:

$$n = n^{20} + (20 - t) \cdot 0,0002.$$

На основі отриманих даних розраховують значення адсорбції толуолу активним вугіллям, використовуючи наступну формулу, одержані результати також заносять до табл. 3.3.

$$a = m_T \cdot (n_{D(b)}^{20} - n_{D(p)}^{20}) \cdot 10^4 / m \cdot d_{20}.$$

Таблиця 3.3. Дані аналізу рівноважних розчинів толуолу в ізookтані

№ колби	1	2	3	4	5	6
m_1 , г						
m_2 , г						
m_T , г						
$n_{D(p)}^{20}$						
a , м ² /г						

3.2.4.3. Обробка і представлення результатів

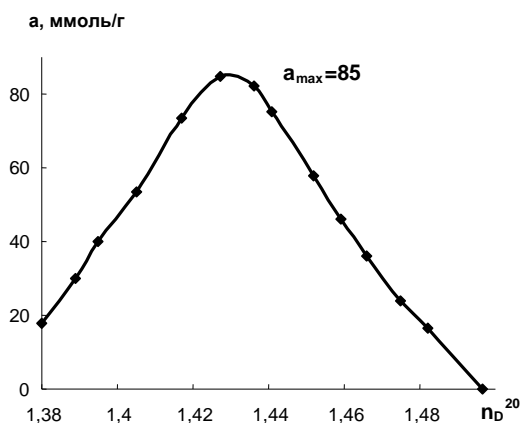


Рис. 3.2. Графік для визначення адсорбції толуолу в ізооктані за зміною показника заломлення n_D^{20}

Будують графік залежності показника заломлення рівноважних розчинів толуолу в ізооктані від розрахованих величин питомої адсорбції в масштабі: 1 см абсциси відповідає 0,01 одиниці (n_D^{20}), а 1 см ординати – 10 одиницям a . Показник заломлення 100 %-ного розчину толуолу складає 1,4964 (рис. 3.2).

За графіком визначають a_{\max} і розраховують питому площу поверхні

досліджуваного активного вугілля ($\text{м}^2/\text{г}$):

$$S_{\text{пит}} = 3,2 \cdot a_{\max}.$$

Результати дослідження пористої структури даного активного вугілля, що отримані у лабораторній роботі, зводять у таблицю 3.4.

Таблиця 3.4. Експериментальні дані

Марка вугілля	V_{Σ} , см ³ /г	a_s , см ³ /г	$V_{\text{мак}}$, см ³ /г	$V_{\text{пер}}$, см ³ /г	$V_{\text{мік}}$, см ³ /г	$S_{\text{пит}}$, м ² /г

3.3. Техніка безпеки

1. Виконувати роботу треба згідно вказаної у даному тексті послідовності. За наявності сумнівів щодо виконання будь-якої процедури звертатись до викладача.

2. Перед початком роботи перевірити установку нуль-пункту

рефрактометру.

3. Кількість рідини, що заливається в кювету рефрактометру, у всіх випадках вимірювання повинна бути однаковою.

4. Усі роботи із толуолом та ізookтаном здійснювати тільки у витяжній шафі з використанням пробовідбірників.

3.4. Контрольні запитання

3.4.1. Допуск до роботи

1. Мета роботи та послідовність її виконання. Техніка безпеки.

2. Назвіть різновиди пор, що присутні в активному вугіллі, їхні розміри та частку від загального об'єму пор.

3. У яких процесах пориста структура активного вугілля відіграє вирішальну роль? Поясніть чому.

4. Перерахуйте та розкрийте суть методів вимірювання поруватості твердих тіл.

3.4.2. Захист роботи

1. Чим визначається характер поруватості активного вугілля?

2. Які величини питомої площі поверхні має активне вугілля?

3. Яка доля питомої площі поверхні активного вугілля припадає на кожен різновид пор?

4. Якими видами пор забезпечується основна поверхня активного вугілля? Чому?

5. Назвіть розміри мікро-, мезо- та макропор?

6. На поверхні яких пор відбувається майже вся адсорбція?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОВЕРХНІ АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ

Мета роботи: ознайомитися з основними фізико-хімічними властивостями активного вугілля. Для даного зразку активного вугілля визначити статичну обмінну ємність, функціональний склад поверхні та її рН, а також залежність обмінної ємності вугілля від рН розчину.

4.1. Стислі теоретичні відомості

Кисневі комплекси активного вугілля, так звані поверхневі оксиди, сильно впливають на полярні властивості вугільної поверхні та її адсорбційну здатність, що важливо з практичної точки зору. Полярність поверхні кисеньвмісного активного вугілля обумовлює інтенсивну адсорбцію водяної пари із вологої газової атмосфери та одночасно уповільнює поглинання інших парів та газів. У рідкій фазі вибіркова адсорбційна здатність активного вугілля відносно різних полярних речовин також залежить від цих поверхневих сполук.

Активне вугілля, що було прожарене за температури 1000 °С у вакуумі, поглинає кисень за кімнатної температури. У присутності води чи водних розчинів кислот нейтралізується кількість кислоти, еквівалентна кількості кисню, що поглинувся. Поверхневі оксиди, що утворюються за цих умов мають лужний характер (рис. 4.1). Однак значно частіше спостерігають поверхневі оксиди з кислою реакцією, які утворюються під час взаємодії вугілля або із киснем за підвищеної температури (300-500 °С), або із окиснювачем – хлором, озоном, нітратною кислотою, перманганатом калію, тощо – у водному розчині (рис. 4.2).

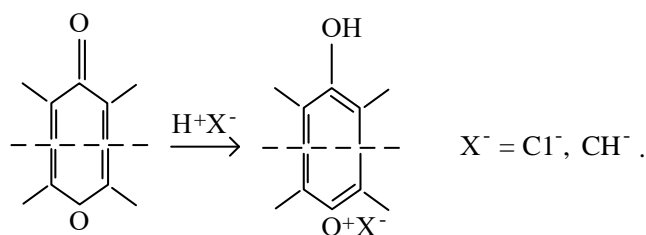


Рис. 4.1. Структура лужних поверхневих оксидів за Бьомом

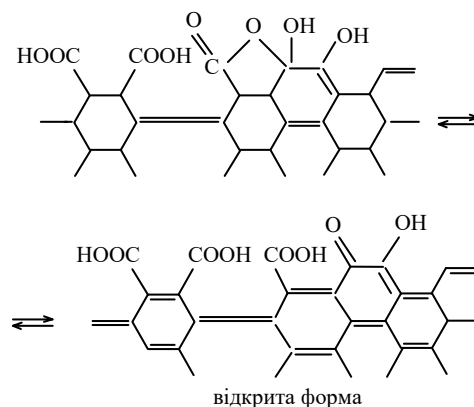


Рис. 4.2. Структура кислотних поверхневих оксидів за Бьомом

Пунктирна лінія на рис. 4.1 означає, що карбонільна група та група піронового типу розташовані не в одному бензольному кільці, а з'єднані через резонансну систему π -електронів графітових шарів, що розташовані один над одним, або у різних графітових шарах.

Здатність поверхневих функціональних груп активного вугілля до дисоціації та обміну іонами дозволяє використати для аналізу хімії його поверхні стандартні аналітичні методики. Так, визначення однієї з найважливіших характеристик вуглецевих сорбентів – статичної обмінної ємності, засновано на реакції нейтралізації й реалізується методом кислотно-основної титриметрії.

При взаємодії сильної основи з поверхнею вугілля у водному розчині відбувається нейтралізація катіонів вугілля аніонами лугу, що утворилися внаслідок дисоціації вихідних речовин, відповідно до реакції: $H^+ + OH^- = H_2O$. Відтитрувавши отриманий і вихідний розчини лугу кислотою, визначають кількість OH^- -іонів, що прореагували. Вона еквівалентна концентрації H^+ на поверхні вугілля і характеризує загальний вміст кислотних груп (ммоль/г). При взаємодії ж з кислотою нейтралізуються поверхневі центри основного характеру, кількість яких також встановлюють кислотно-основним титруванням.

Аналогічним чином проводять аналіз функціонального складу поверхні вугілля. Вивчаючи розподіл поверхневих функціональних груп за ступенем

кислотності вугілля титрують основами різної сили NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 та HCl . Цей метод розроблений відомим німецьким ученим Н.Р. Boehm і ґрунтується на припущенні, що карбонат натрію нейтралізує найбільш сильні кислотні центри, бікарбонат – їх же та слабокислотні карбоксильні групи, луг – в додачу і фенольні, тоді як кислота може взаємодіяти лише із поверхневими угрупованнями оснóвного типу.

Вивчення функціональної залежності ємності іонообмінного матеріалу від рН розчину здійснюється за методикою рН-потенціометричного титрування. Вона полягає в побудові двох кривих титрування речовини, яка може обмінюватись іонами з активним вугіллям в його присутності та без нього. Якщо іоніт перебуває в Н-формі (дисоціює з утворенням іонів водню, тобто проявляє кислотні властивості), то при титруванні розчину електроліту в його присутності витрата лугу буде більша, ніж при титруванні того ж розчину без адсорбенту. Внаслідок цього крива титрування в присутності катіоніту буде зміщена убік зростання об'єму лугу (рис. 4.3).

При дослідженні іонообмінних властивостей активного вугілля кількість та якість окремих типів поверхневих груп, що здатні до обміну іонами, оцінюють на підставі аналізу кривих титрування. По виду цих кривих (рН розчину, як функція кількості доданого лугу або кислоти; залежність кількості поглинених іонів – абсолютного або відносного – від рН) можна приблизно, але зазвичай досить точно для практичних цілей, судити про характер іонообмінника (моно- або поліфункціональний), про тип активних груп, про їхню здатність до дисоціації, про найбільш зручний для роботи інтервал рН та ін.

Різниця абсцис двох точок, що лежать на різних кривих титрування при однаковому значенні рН, дає можливість обчислити кількість мілімолів іонів H^+ , що витиснене з катіоніту при даному рН. Знаючи ж це число, можна розрахувати число мілімолів інших катіонів a , що обмінялися з іонами H^+ іоніту (виражається в ммоль/г сухого катіоніту). Вимірюючи на графіку різницю абсцис при різних рН, знаходять залежність величини a від рН:

$$a = c (V_1 - V_0) / m,$$

де c – концентрація розчину кислоти (лугу), ммоль/дм³; V_1 – об'єм титрованого розчину лугу, що відповідає даному значенню рН розчину в присутності катіоніту, дм³; V_0 – те ж без катіоніту, дм³; m – наважка сухого катіоніту, г.

Якщо умовно розділити криві титрування на ряд ділянок і визначити середні константи іонізації кожного типу функціональних груп по методу Гріссбаха, вважаючи, що $pH = pK$ у точці, що відповідає 50 %-вій нейтралізації типу груп, який представляється даною ділянкою, можна з більшим або меншим наближенням обчислити константи дисоціації поліфункціональних іонітів.

У такий спосіб, наприклад, стало відомо, що карбоксильні і фенольні групи на поверхні окисненого активного вугілля функціонують в інтервалі рН 1-8 та 8-10, відповідно. Уявні константи дисоціації функціональних груп вугілля, що було окиснене нітратною кислотою, які були розраховані за рівнянням Хендерсона-Хасельбаха, для карбоксильних груп склали $4,2 \cdot 10^{-5}$, а для фенольних – $4,7 \cdot 10^{-10}$.

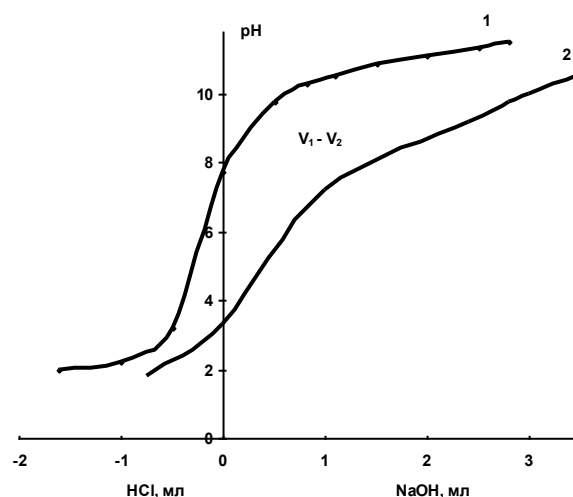


Рис. 4.3. Крива титрування у відсутності (1) і в присутності (2) активного вугілля

4.2. Експериментальна частина

4.2.1. Прилади, посуд, реактиви

Сушильна шафа. Апарат для струшування. Ваги аналітичні. Електрична плитка. рН-метр. Фарфорова ступка й маточка. Бюретки для титрування ємністю 25 см³, 4 шт. Колби конічні ємністю 100 см³, 30 шт. Колби конічні ємністю 250 см³, 5 шт. Лійки скляні, 6 шт. Піпетки місткістю 5 см³. Титровані розчини NaCl 0,2 М; NaOH 0,1 М; HCl 0,1 М; NaOH 0,05 М; HCl 0,05 М; Na₂CO₃ 0,05 М; NaHCO₃ 0,05 М. Індикатори: метиловий червоний 1,0 %, метиловий помаранчевий 1,0 %, фенолфталеїн 1,0 %.

4.2.2. Статична обмінна ємність

У конічній колбі на 100 см³ на аналітичних вагах зважують ~0,25 г активного вугілля, приливають 25 см³ 0,1 М розчину NaOH, щільно закривають і струшують протягом 4 годин, або залишають без струшування на добу.

Потім фільтрують, відкидаючи перші порції фільтрату, відбирають 5 см³ фільтрату і переносять у колбу для титрування. Доводять об'єм розчину дистильованою водою до 50 см³ і титрують 0,1 М HCl у присутності метилового червоного до переходу забарвлення з жовтого в червоне. У такий спосіб визначають рівноважну концентрацію лугу (c_p , моль/дм³).

Аналогічним чином аналізують вихідний розчин NaOH, уточнюючи вихідну концентрацію лугу (c_o , моль/дм³). Статичну обмінну ємність (COE , моль/г) вугілля, що аналізується, визначають за формулою:

$$COE = V (c_o - c_p) / m,$$

де V – об'єм розчину NaOH, що взятий для реакції, дм³; m – маса вихідного активного вугілля, г.

4.2.3. Функціональний склад поверхні

На аналітичних вагах у пронумеровані конічні колби ємністю 100 см^3 беруть чотири наважки ($\sim 0,25\text{ г}$) активного вугілля. У кожену колбу приливають по 50 см^3 $0,05\text{ М}$ HCl , NaOH , Na_2CO_3 і NaHCO_3 , щільно закривають і струшують протягом 4 годин або залишають без струшування на добу. Потім фільтрують, відкидаючи перші порції фільтрату, і відбирають по 5 см^3 фільтрату у колби для титрування.

Аналогічно п. 4.2.2. визначають рівноважні концентрації розчинів та уточнюють їх вихідні концентрації. Для титрування кислоти використовують $0,05\text{ М}$ розчин NaOH та індикатор фенолфталеїн. Гідроксид, карбонат і гідрокарбонат натрію титрують $0,05\text{ М}$ HCl у присутності метилового червоного.

Користуючись формулою 4.2, розраховують кількість загальних кислотних ($c_{\text{кисл}}$, моль/г), карбоксильних ($c_{\text{карб}}$, моль/г), фенольних ($c_{\text{фен}}$, моль/г) та лужних ($c_{\text{осн}}$, моль/г) функціональних груп на поверхні досліджуваного активного вугілля. Для цього ґрунтуються на припущенні, що карбонат натрію нейтралізує найбільш сильні кислотні центри, бікарбонат – їх же та слабокислотні карбоксильні групи, луг – в додачу і фенольні, тоді як кислота може взаємодіяти лише із поверхневими угрупованнями оснòвного типу. Усі дані заносять до табл. 4.3.

4.2.4. рН поверхні вугілля (вугільної суспензії)

У фарфоровій ступці розтирають у порошок невелику кількість вихідного активного вугілля. На аналітичних вагах зважують $0,2\text{ г}$ отриманого порошку і у конічній колбі на 250 см^3 заливають 100 см^3 дистильованої води, щільно закривають і струшують протягом 4 годин або залишають без струшування на добу. Потім кип'ятять 5 хвилин, швидко охолоджують проточною водою і

фільтрують через знезолений фільтр, відкидаючи перші порції фільтрату. рН водної витяжки вимірюють рН-метром при безперервному перемішуванні, а дані заносять до табл. 4.3.

4.2.5. Залежність обмінної ємності від рН розчину

Перед початком визначення вугілля висушують в сушильній шафі при температурі 100-110 °С протягом 1 години.

На аналітичних вагах у 12 пронумерованих конічних колб на 100 см³ беруть 12 наважок активного вугілля по 0,5 г. У кожену колбу приливають по 25 см³ 0,2 М розчину хлориду натрію, а також розчини гідроксиду натрію 0,1 М та хлорводневої кислоти 0,1 М у кількостях, що позначені в табл. 4.1. До кожної колби додають дистильовану воду так, щоб загальний об'єм рідини в кожній склянці складав 50 см³ (завдяки цьому рівноважна концентрація NaCl в усіх склянках є однаковою і складає 0,1 М), щільно закривають і струшують на апараті для струшування протягом 4 годин або залишають на добу, після чого визначають рН кожного розчину.

Таблиця 4.1. Дані для приготування серії вихідних розчинів

Номер колби	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Об'єм NaCl, см ³	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Об'єм NaOH, см ³	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	0	0	0	0
Об'єм HCl, см ³	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5	1,0	1,5	2,0
Об'єм H ₂ O, см ³	25,0	24,5	24,0	23,5	23,0	22,5	22,0	21,5	24,5	24,0	23,5	23,0

Отримані дані спочатку відкладають на графіку, по осі абсцис якого – кількість см³ розчину лугу (кислоти), що додано в кожену склянку, а по осі ординат – виміряні значення рН, а потім заносять до табл. 4.2. Таким шляхом одержують криву 2 (рис. 4.3).

Щоб одержати криву 1 проводять так званий «холостий» дослід –

експеримент, аналогічний попередньому, але без вугілля. Для цього у 12 конічних колб наливають по 25 см³ хлориду натрію, додають аналогічні кількості NaOH або HCl і доводять об'єм кожної склянки до 50 см³, як у табл. 4.1. Потім струшують на апараті для струшування протягом 4 годин, або залишають на добу, після чого визначають рН кожного розчину, дані заносять у табл. 4.2.

Користуючись побудованими кривими, обчислюють різницю абсцис для заданих значень рН і розраховують a за формулою:

$$a = c (V_1 - V_0) / m.$$

Отримані значення заносять у табл. 4.2 і будують по них графічну залежність у координатах рН – a , з'ясовуючи тип аналізованого матеріалу відповідно до класифікації Нікольського (Додаток Б).

Таблиця 4.2. Результати рН-метричного титрування

№ колби	V_1	рН розчину з вугіллям	V_0	рН розчину без вугілля	$V_1 - V_0$	рН для різниці $V_1 - V_0$	c , моль/дм ³	a , моль/г
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								

Таблиця 4.3. Експериментальні дані

Марка вугілля	CO_2 , моль/г	рН поверхні вугілля	$C_{\text{кисл}}$, моль/г	$C_{\text{карб}}$, моль/г	$C_{\text{фен}}$, моль/г	$C_{\text{осн}}$, моль/г	a , моль/г

4.3. Техніка безпеки

1. При виконанні роботи необхідно дотримуватися загальних правил поведінки в хімічній лабораторії, а також правил безпечної роботи з хімічними реагентами, скляним посудом та електричними приладами.
2. Суворо дотримуватися правил безпечної роботи з кислотами, лугами, що викладені у загальній інструкції з техніки безпеки в хімічній лабораторії.

4.4. Контрольні запитання

4.4.1. Допуск до роботи

1. Мета роботи та послідовність її виконання. Техніка безпеки.
2. Методики визначення статичної обмінної ємності, функціонального складу поверхні та її рН, а також залежності обмінної ємності вугілля від рН розчину.

4.4.2. Захист роботи

1. Як виглядають та яким чином утворюються лужні та кислотні поверхневі оксиди активного вугілля? Який вплив вони мають на перебіг фізико-хімічних процесів за участю активного вугілля?
2. Якими аналітичними методами можливо досліджувати властивості поверхні, а також хімічний склад активного вугілля?
3. Що таке СОЄ активного вугілля і про що «говорить» ця величина?
4. Яку інформацію про склад та властивості поверхні активного вугілля дозволяє отримати метод рН-потенціометричного титрування?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

МЕТОДИ ВИПРОБОВУВАННЯ АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ

Мета роботи: ознайомитися з основними методами випробовування промислового активного вугілля. Для даного зразку активного вугілля визначити адсорбційну активність за метиловим оранжевим і йодом, також освітлюючу здатність за метиленовим блакитним.

5.1. Стислі теоретичні відомості

Визначення питомої поверхні та поруватості сорбційних матеріалів часто проводять за допомогою моноіонних барвників. У залежності від заряду, який набуває у воді поверхня сорбенту, барвники поділяють на аніонні та катіонні. Більшість порошкоподібних та гранульованих адсорбентів, що представляють інтерес для промисловості, наприклад, кремнезем, оксид титану, активне вугілля, заряджаються у воді позитивно, тому на їх поверхні адсорбуються аніонні барвники.

Оскільки розмір пор багатьох промислових адсорбентів співрозмірний із розміром молекул барвників, їх можна використовувати як молекулярні сита та, оцінюючи селективність, встановлювати особливості поруватої структури. Результати, що отримані таким способом, зазвичай погоджуються з відповідними даними інших методів.

Ізотерму адсорбції барвників можна визначати вимірюючи адсорбцію при кімнатній температурі. Зазвичай ця ізотерма характеризується ділянкою, що майже паралельна осі абсцис. Вважається, що плато на ізотермі відображає завершення утворення конденсованого мономолекулярного покриття адсорбенту. Якщо відома площа поперечного перерізу адсорбованої молекули

барвника, за ізотермою можна розрахувати питому поверхню адсорбенту.

Згідно розрахунків, барвники адсорбуються у формі міцел, у яких молекули розташовуються у декілька шарів, а середнє число молекул в одній міцелі збільшується в кубічній залежності від маси забарвлюючого іону в молекулі барвника. Так, у барвника метиленовий блакитний (іонна маса 302) число молекул в агрегаті (N) складає 2,0, и це означає, що барвник адсорбується у вигляді димерів, а у барвника чистого блакитного (іонна маса 477) – N=9. Встановлено також, що на поверхні адсорбенту міцели розташовуються у площині, тому кожна міцела займає таку ж площу, як ізольована молекула барвника.

Адсорбція метиленового блакитного дає уяву про поверхню активного вугілля, що утворена порами з діаметром більше 1,5 нм. Титром метиленового блакитного вважається число см^3 знебарвлюючого розчину.

Активне вугілля в залежності від галузі застосування поділяють на три групи. Освітлююче активне вугілля, що призначене для знебарвлювання розчинів, тобто для адсорбції забарвлюючих домішок із крупними молекулами або частинками колоїдного ступеню дисперсності.

Вугілля газового типу використовують для адсорбції газів, парів (за малих концентрацій) та розчинених речовин, молекули яких за розмірами близькі до молекул пароподібних речовин.

Рекупераційне активне вугілля застосовують для уловлювання та повернення до виробництва парів летких розчинників (за високих концентрацій).

До першої групи належить активне вугілля марок А, Б, АГС-4, ОС, МД и др. Вугілля деревне освітлююче марок А та Б виготовляється із деревного вугілля-сирцю методом активації із подальшим подрібненням у порошок; використовується для освітлення харчових, фармацевтичних та інших продуктів. Вугілля активне гранульоване марки АГС-4 застосовується для знебарвлення цукрових сиропів у сахарорафінадних виробництвах. Вугілля

активне мелене деревне марки МД призначене для освітлення забруднених та забарвлених розчинів, а також для видалення різноманітних речовин із розчинів та паро- (газо-) повітряних сумішей. Вугілля освітлююче активне марки ОС використовують для очищення рідин від високомолекулярних смолистих та забарвлюючих речовин.

Активне вугілля газового типу призначене для тонкого очищення та розділення газів, для адсорбції розчинених речовин із малою величиною молекули при відносно невеликих концентраціях, очищення води з метою видалення неприємного запаху, як каталізатор і основа каталізатору тощо. Сорбційна активність за йодом (йодний індекс, йодне число, адсорбція йоду) – кількість йоду у мг, яка може бути адсорбована 1 г порошкоподібного активного вугілля із розбавленого водного розчину, – один з найважливіших параметрів вугілля цього типу.

Широко вживані марки вугілля газового типу такі, як СКТ, ДАК, КАД та інші. Вугілля активне марки СКТ використовується для уловлювання парів органічних розчинників, для очищення води та водних розчинів від різних домішок. Активне вугілля марки ДАК пристосоване для видалення масла із парового конденсату на ТЕЦ, для адсорбції емульсій типу «масло у воді», для видалення різноманітних речовин із розчинів. Активне вугілля КАД застосовується у промисловості для видалення йоду з мінералізованих бурових вод, поглинання різних речовин із розчинів та паро- (газо-) повітряних сумішей. КАД мелене використовується в кольоровій металургії при флотації руд корисних копалин.

І для освітлюючого, і для газового активного вугілля адсорбційна активність за індикаторами – метиловим оранжевим і метиленовим блакитним є важливим фізико-хімічним показником, до якого пред'являються жорсткі вимоги.

5.2. Експериментальна частина

5.2.1. Прибори, посуд, реактиви

Апарат для струшування. Фотоелектроколориметр. Кювети с товщиною поглинаючого світло шару 10 мм. Центрифуга кутова. Бюретки для титрування ємністю 25 см³, 2 шт. Колба мірна ємністю 100 см³, 11 шт. Колба конічна ємністю 100 см³, 5 шт. Піпетки ємністю 1 та 10 см³. Розчини метилового помаранчевий 150 мг/дм³ та метиленового блакитного 0,15 %. Розчин йоду 0,1 м та тіосульфату натрію 0,1 м. Індикатор крохмаль.

5.2.2. Адсорбційна активність за метиловим помаранчевого

5.2.2.1. Побудова градуйованого графіку

Для побудови градуйованого графіку готують розчини порівняння. Для цього у 10 мірних колб ємністю 100 см³ кожна вводять 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 см³ робочого розчину метилового померанчевого концентрації 150 мг/дм³, після чого об'єми доводять водою до мітки. Отримані розчини містять в 1 дм³ відповідно 0,75; 1,50; 3,00; 4,50; 6,00; 7,50; 9,00; 10,50; 12,00; 13,50 мг/дм³ метилового помаранчевого.

Оптичну густину приготованих розчинів порівняння вимірюють на фотоелектроколориметрі, використовуючи світлофільтр із довжиною хвилі (λ) від 390 до 410 нм у кюветах із товщиною поглинаючого світло шару 10 мм. У якості контрольного розчину використовують дистильовану воду.

За отриманими даними будують градуйований графік – залежність оптичної густини від початкової концентрації розчину порівняння (c_0 , мг/дм³).

5.2.2.2. Проведення аналізу

Перед початком визначення вугілля висушують в сушильній шафі за температури 100-110 °С протягом 1 години.

На аналітичних вагах у конічній колбі на 100 см³ зважують ~0,1 г активного вугілля. Приливають 25 см³ розчину метилового оранжевого концентрації 150 мг/дм³, закривають і збовтують на апараті для струшування 30 хвилин. Потім вугільну суспензію переносять у пробірки для центрифугування та центрифугують протягом 15 хвилин. Відбирають 1 см³ освітленого розчину у мірну колбу на 100 см³, доводять об'єм до мітки дистильованою водою та вимірюють оптичну густину.

За отриманим значенням оптичної густини, користуючись калібрувальним графіком, знаходять остаточну концентрацію метилового помаранчевого у розбавленому розчині. Адсорбційну активність вугілля за індикатором (X , мг/г) розраховують за формулою:

$$X = V (c_o - Kc_p) / m,$$

де V – об'єм розчину індикатору, що взятий на освітлення, дм³; m – маса наважки активного вугілля, г; c_o – початкова концентрація метилового помаранчевого, 150 мг/дм³; K – коефіцієнт розбавлення, що дорівнює 100; c_p – остаточна концентрація метилового помаранчевого у розбавленому розчині, мг/дм³.

Проводять 2-3 паралельних визначення, розбіжність між якими не повинна перевищувати 5 %.

5.2.3. Адсорбційна активність за йодом

Перед початком визначення вугілля висушують в сушильній шафі за температури 100-110 °С протягом 1 години.

На технохімічних вагах у конічній колбі на 100 см³ зважують 1,0 г

активного вугілля. Приливають 100 см³ 0,1 М розчину йоду, закривають і збовтують на апараті для струшування 30 хвилин. Потім піпеткою відбирають 10 см³ освітленого розчину і титрують 0,1 М розчином тіосульфату натрію у присутності індикатору крохмалю, який приливають наприкінці титрування. Аналогічним чином уточнюють концентрацію вихідного розчину йоду.

Адсорбційну активність за йодом (F , %) розраховують за формулою:

$$F = (V_o - V_p) \cdot 0,0127 \cdot 100 \cdot 100 / 10 \cdot m,$$

де V_o – об'єм розчину тіосульфату натрію, що пішов на титрування вихідного розчину йоду, см³; V_p – об'єм розчину тіосульфату натрію, що пішов на титрування розчину йоду після освітлення досліджуваним активним вугіллям, см³; m – маса наважки активного вугілля, г; 0,0127 – кількість йоду, що відповідає 1 см³ 0,1 М розчину тіосульфату натрію, г.

Проводять 2-3 паралельних визначення, розбіжність між якими не повинна перевищувати 5 %.

5.2.4. Освітлююча здатність вугілля за метиленовим блакитним

Перед початком визначення освітлюючої здатності вугілля висушують в сушильній шафі при температурі 100-110 °С протягом 1 години.

На технохімічних вагах у конічній колбі на 100 см³ зважують 1,0 г активного вугілля, приливають 10 см³ 0,15 % розчину метиленового блакитного, щільно закривають і збовтують протягом 10 хвилин. Після знебарвлення 10 доданих см³ продовжують прибавляти розчин метиленового блакитного по 1 см³ до синього забарвлення розчину, що не зникає протягом 5 хвилин.

Якщо перші 10 см³ барвника не знебарвлюються протягом 10 хвилин, дослід повторюють, починаючи з меншої кількості метиленового блакитного.

Освітлюючу здатність активного вугілля (E , %) виражають у відсотках до умовно прийнятої величини – освітлюючої здатності сорбенту, 1 г якого

знебарвлює 20 см³ 0,15 %-вого водного розчину метиленового блакитного (умовно прийнята за 100 %):

$$E = 5 n,$$

де n – об'єм розчину метиленового блакитного, який знебарвлює 1 г активного вугілля, см³; 5 – коефіцієнт 100/20.

Проводять 2–3 паралельних визначення, розбіжність між якими не повинна перевищувати 5 %.

Результати випробовування даного активного вугілля зводять у табл. 5.1.

Таблиця 5.1. Експериментальні дані

Марка вугілля	X , мг/г	F , %	E , %

5.3. Техніка безпеки

1. При виконанні роботи необхідно дотримуватися загальних правил поведінки в хімічній лабораторії, а також правил безпечної роботи з хімічними реагентами, скляним посудом та електричними приладами.

2. Перед початком роботи перевірити установку нуля-пункту рефрактометру.

3. Кількість рідини, що заливається в кювету рефрактометру, у всіх випадках вимірювання повинна бути однаковою.

5.4. Контрольні запитання

5.4.1. Допуск до роботи

1. На які групи поділяють активне вугілля в залежності від областей його

застосування?

2. Які аніонні барвники вам відомі?

3. З яких причин на поверхні деяких сорбентів адсорбуються аніонні барвники?

5.4.2. Захист роботи

1. Назвіть марки вугілля газового типу.

2. У якій галузі застосовується активне вугілля марки АГС-4?

3. Який показник називають адсорбційною активністю за йодом? Як інакше він може називатися? Що виражає коефіцієнт 5 у формулі для розрахунку адсорбційної активності за метиленовим блакитним?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

ПОБУДОВА ІЗОТЕРМ СОРБЦІЇ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Мета роботи: дослідити адсорбцію одноосновної карбонової кислоти на активному вугіллі, побудувати ізотерму адсорбції, розрахувати значення питомої адсорбції.

6.1. Стислі теоретичні відомості

Дослідження адсорбції в системах «рідина-тверде тіло» проводять статичними і динамічним методами. До останніх належить хроматографічний метод, при якому розчин безперервно пропускається крізь шар адсорбенту у хроматографічній колонці до повного насичення даної кількості адсорбенту адсорбованою речовиною. Однак адсорбенти із розвиненою питомою поверхнею, до яких належить активне вугілля, визивають настільки відчутну адсорбцію із розчинів, що зміна концентрації адсорбованої речовини в об'ємі достатня для визначення її звичайними аналітичними методами.

Добре відомо, що адсорбція залежить від площі поверхні адсорбенту, температури, концентрації розчину, а також від природи адсорбенту, адсорбату і розчинника. При підвищенні концентрації розчину адсорбція зростає. Залежність адсорбції (при постійній температурі) від рівноважної концентрації адсорбату виражається рівнянням, що називається ізотермою адсорбції.

На рис. 6.1 графічно представлена типова ізотерма адсорбції, яка виражає залежність кількості адсорбату, що поглинутий 1 кг адсорбенту ($a=x/m$) від рівноважної концентрації адсорбату (c_p). При малих рівноважних концентраціях адсорбція зростає пропорційно концентрації, що відображається прямолінійним ходом ізотерми на ділянці АВ. Горизонтальна ділянка CD

ілюструє, що не дивлячись на подальше підвищення концентрації, зростання адсорбції зупиняється внаслідок насичення поверхні адсорбенту молекулами речовини, що адсорбується, тобто досягається граничне значення питомої

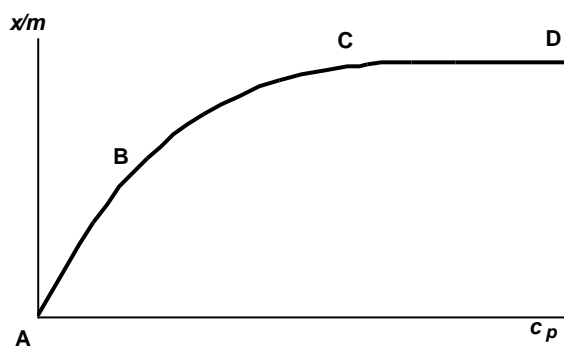


Рис. 6.1. Ізотерма адсорбції

адсорбції – так звана питома адсорбція, a_{∞} .

Побудова ізотерми адсорбції одноосновної карбонової кислоти активним вугіллям класичним статичним методом відбувається наступним чином. Якщо розчин

відомої концентрації привести в контакт з адсорбентом і після

встановлення адсорбційної рівноваги виміряти концентрацію рівноважного розчину, то кількість адсорбованої із розчину речовини визначиться за різницею між концентраціями розчину до та після адсорбції.

Для того, щоб визначити форму ізотерми адсорбції вибирають одне із прийнятих рівнянь і трансформують його у лінійне. Отримавши таким чином пряму лінію, упевнюються у правильності або помилковості вибору рівняння для опису одержаної ізотерми адсорбції. У останньому випадку вибирають інше рівняння. У даній роботі ізотерма адсорбції задовільно описується рівнянням Ленгмюра.

6.2. Експериментальна частина

6.2.1. Прилади, посуд, реактиви

Апарат для струшування. Колби конічні ємністю 100 см³, 12 шт. Градуйована скляна хімічна піпетка ємністю 25 см³, 1 шт. Лійки хімічні 6 шт. Бюретки для титрування, 3 шт. Розчин гідроксиду натрію 0,1 н. Мурашина,

оцтова, пропіонова кислоти. Індикатор фенолфталеїн. Папір фільтрувальний.

6.2.2. Приготування вихідних розчинів кислоти

Отримавши у викладача вихідний розчин карбонової кислоти (мурашиної, оцтової, пропіонової), уточнюють її концентрацію, для чого 5 см³ кислоти 2-3 рази титрують 0,1 М гідроксидом натрію у присутності фенолфталеїну ($c_{\text{вих}} \approx 0,2$ моль/дм³).

Потім у шістьох пронумерованих конічних колбах ємністю 100 см³ готують шість розчинів цієї кислоти різної концентрації. Для цього із однієї бюретки приливають вихідний розчин кислоти ($V_{\text{к}}$, см³) встановленої концентрації, а з іншої – дистильовану воду ($V_{\text{в}}$, см³), в кількостях, що вказані у табл. 6.1.

Таблиця 6.1. Дані для приготування серії вихідних розчинів

№ колби	1	2	3	4	5	6
$V_{\text{к}}$, см ³	50	40	30	20	10	5
$V_{\text{в}}$, см ³	10	20	30	40	50	55
$c_{\text{о}}$, моль/дм ³						

За наступною формулою розраховують концентрацію всіх приготованих розчинів ($c_{\text{о}}$, моль/дм³) і заносять отримані дані у табл. 6.1:

$$c_{\text{о}} = (V_{\text{к}} \cdot c_{\text{вих}}) / 60,$$

де $V_{\text{к}}$ – об'єм вихідної карбонової кислоти, що залитий у відповідну колбу, см³;
 $c_{\text{вих}}$ – концентрація вихідної карбонової кислоти, моль/дм³; 60 – загальний об'єм розчину карбонової кислоти у кожній колбі, см³.

6.2.3. Проведення адсорбції

Перед початком визначення вихідне активне вугілля висушують в

сушильній шафі за температури 100-110 °С протягом 1 години.

У кожен із шістьох пронумерованих колб з приготованими розчинами всипають по ~1 г активного вугілля, що зважений з точністю до 0,01 г. Колби щільно закривають і струшують протягом 4 годин, або залишають без струшування на добу, після чого фільтрують у пронумеровані сухі колби через складчасті паперові фільтри. Фільтри водою не змочують, щоб не змінити концентрацію фільтрату. Перші 5-7 см³ фільтрату виливають, оскільки у перших відфільтрованих порціях концентрація кислоти знижена внаслідок адсорбції її фільтрувальним папером.

6.2.4. Обробка і представлення експериментальних результатів

По закінченню процесу адсорбції визначають рівноважні концентрації розчинів карбонової кислоти. Для цього із кожної колби відбирають об'єми аналізованої проби ($V_{\text{пр}}$), як вказано у табл. 6.2, і титрують гідроксидом натрію ($c_{\text{NaOH}}=0,1$ моль/дм³) до отримання співпадаючих результатів.

Таблиця 6.2. Результати аналізу рівноважних розчинів карбонової кислоти

№ колби	1	2	3	4	5	6
$V_{\text{пр}}, \text{ см}^3$	5	10	20	20	25	25
$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$						
$c_{\text{р}}, \text{ моль/дм}^3$						

Рівноважну концентрацію карбонової кислоти ($c_{\text{р}}$, моль/дм³) розраховують за формулою:

$$c_{\text{р}} = (V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}}) / V_{\text{пр}},$$

де V_{NaOH} – об'єм лугу, що пішов на титрування $V_{\text{пр}}$, см³.

Усі експериментальні дані заносять до табл. 6.2, будують ізотерму сорбції

та розраховують питому адсорбцію ($a_{\text{експ}}$, моль/г):

$$a_{\text{експ}} = x/m = V (c_o - c_p) / m,$$

де V – об'єм розчину кислоти (в нашому випадку $V = 60 \text{ см}^3 = 60 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3$);

m – наважка активного вугілля, г.

6.3. Техніка безпеки

1. Усі дії здійснювати із дотриманням правил техніки безпеки при роботі в хімічній лабораторії.

2. При виконанні роботи дотримуватися загальних положень та правил безпечної роботи з кислотами, лугами та іншими хімічними реагентами, а також із скляним посудом та електричними приладами.

3. Роботу виконувати згідно вказаної у даному тексті послідовності, за наявності сумнівів щодо виконання будь-якої процедури звертатися до викладача.

6.4. Контрольні запитання

6.4.1. Допуск до роботи

1. Мета роботи та її послідовність.
2. Якими методами досліджують процеси адсорбції, зокрема на високоактивних адсорбентах?
3. Як виглядає типова ізотерма сорбції на твердому адсорбенті?

6.4.2. Захист роботи

1. Від чого залежить величина адсорбції?

2. Які типи ізотерм сорбції вам відомі?
3. Яким способом можна визначити форму ізотерми сорбції?
4. Якими рівняннями описуються ізотерми адсорбції? Чим вони відрізняються?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

СИНТЕЗ ТОНКОДИСПЕРСНОГО СОРБЕНТУ – НІКЕЛЮ ФЕРОЦИАНІДУ (II)

Мета роботи: здійснити синтез тонкодисперсного сорбенту – нікелю фероціаніду (II) у водному розчині та встановити оптимальні умови його одержання.

7.1. Стислі теоретичні відомості

Відомо, що найбільш ефективними сорбентами по відношенню, наприклад, до іонів цезію (потенційно радіоактивного елементу) є фероціаніди перехідних металів. При цьому утворені малорозчинні фероціаніди поведуться аналогічно іонообмінникам, які характеризуються значною ємністю.

Найчастіше фероціаніди використовують після закріплення їх на носіях, наприклад, на частках цеолітів, розмір яких дорівнює більш, ніж 1 мм. При цьому масова частка отриманого фероціанідного комплексу на носії дорівнює приблизно 10-12%. Отже, кількість радіоактивних відходів, які необхідно захоронити, збільшується у 8-10 разів. Таким чином, очевидно є перспективність одержання фероціанідів у водному розчині, який вміщує радіоактивні іони, зокрема іони цезію.

Відомо, що стійкість фероціанідів важких металів залежить від рН середовища. У дуже лужному середовищі фероціаніди розчиняються з утворенням гідроксидів металів, що входять до їх складу.

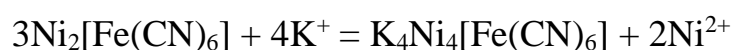
Найбільш стійким в лужному середовищі є нікелю фероціанід (II), значна розчинність якого досягається тільки при рН 10,0-0,5. Таким чином, нікелю фероціанід (II) може використовуватися як в кислих, так й відносно лужних розчинах.

Світло-зелений осад нормального нікелю фероціаніду (II) $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ утворюється при взаємодії розчинів солей нікелю (наприклад, нікелю хлориду (II)) та солей фероціанідів легких лужних металів (наприклад, калію фероціаніду). Вільний від лужного металу або нормальний нікелю фероціанід (II) утворюється лише при надлишку іонів нікелю, або при використанні $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, або її літієвої солі.

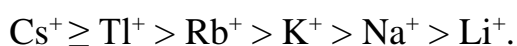
У залежності від умов зневоднювання осад $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ містить різну кількість гідратної води. При зневоднюванні осаду в присутності кисню має місце окиснення цієї солі до феріціаніду, причому забарвлення її змінюється до жовто-коричневого. Аналогічну дію здійснює й бромна вода.

Нормальний нікелю фероціанід (II) малорозчинний у воді ($2,7 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ за 298 К) й в розведених кислотах. Отже, він досить стійкий у воді в діапазоні від рН 2-3 і, як було відмічено вище, до рН 10,0–10,5. Свіжеосаджений нікелю фероціанід (II) розчинний тільки у розчинах солей оксалатів та фосфатів лужних металів. При дії на нього мінеральної кислоти відбувається його часткове розкладання з утворюванням $\text{H}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Нормальний нікелю фероціанід досить схильний до реакції приєднання фероціанідів лужних металів з утворюванням змішаних солей. При цьому утворювання змішаного нікелю фероціаніду (II) може відбуватись не тільки за рахунок приєднання фероціанідів лужних металів, але й за рахунок витиснення частини іонів нікелю з решітки нормального нікелю фероціаніду (II) за схемою:



Здатність змішаного нікелю фероціаніду (II) до обміну лужних іонів знаходиться у наступному ряду:



Таким чином, цілком очевидна перспективність використання нормальних та змішаних фероціанідів для вилучення іонів лужних металів, зокрема іонів цезію.

7.2. Експериментальна частина

7.2.1. Прибори, посуд, реактиви

Сушильна шафа. Перистальтичний насос. Центрифуга. Технічні та аналітичні ваги. Водоструминний насос. Лійка Бюхнера. Колба Бунзена. Мірна колба ємністю 1 дм³, 1 шт. Мірні колби ємністю 100 см³, 1 шт. Мірна колба ємністю 50 см³, 5 шт. Пробірки скляні не градуйовані, 5 шт. Розчин заліза хлориду (III). Нікелю хлорид (II). Калію фероціанід. Спиртовий розчин диметилгліоксиму (реактив Чугуєва). Аміачний розчин 10 %-вий. Папір фільтрувальний лабораторний.

7.2.2. Опис схеми установки

Для одержання тонкодисперсного нікелю фероціаніду використовується лабораторна установка (рис. 7.1), що складається із склянок 1 та 2 вихідних реактивів для отримання сорбенту; перистальтичного насоса 3, який подає реактиви із заданою витратою; змішувача 4, де утворюється сорбент, та приймальної склянки 5 для отриманого тонкодисперсного сорбенту.

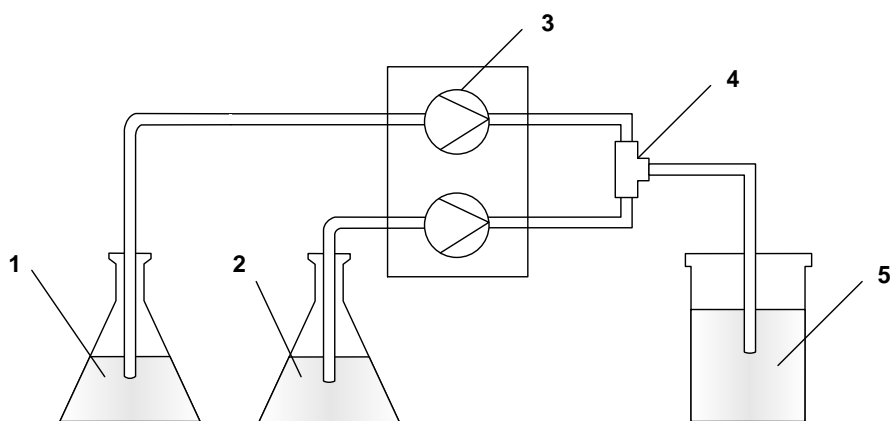


Рис. 7.1. Схема лабораторної установки:
1, 2 – склянки; 3 – перистальтичний насос; 4 – змішувач,
5 – прийомна склянка

7.2.3. Синтез тонкодисперсного сорбенту та визначення його виходу

Синтез тонкодисперсного сорбенту проводять наступним чином. Складають рівняння реакції для одержання нормального нікелю фероціаніду (II). Розраховують концентрації розчинів калію фероціаніду та нікелю хлориду (II) для одержання в розчині нормального фероціаніду нікелю з концентрацією за вказівкою викладача у г/дм³. Розраховують концентрації розчинів калію фероціаніду відповідно концентрації нікелю хлориду (II), зазначеній вище, для одержання співвідношень іонів $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/2[\text{Ni}]^{2+}$, що вказані у табл. 7.1.

Таблиця 7.1. Експериментальні дані

Співвідношення $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/2[\text{Ni}]^{2+}$	Концентрація калію фероціаніду у розчині, г/дм ³	Концентрація нікелю хлориду (II) у розчині, г/дм ³	Якісна реакція на фероціанід-іони	Якіс на реакція на іони нікелю
0,7				
0,8				
0,9				
1				
1,1				
1,2				

Готують розчини за розрахованими концентраціями – калію фероціаніду у 100 см³, нікелю хлориду у 1 дм³. За допомогою перистальтичного насоса отримують сорбенти по 50 см³ при вказаних співвідношеннях та для визначення виходу сорбенту додатково при співвідношенні 1:1 одержують суспензію сорбенту кількістю 50 см³.

Одержані осадки кількістю 50 см³ при різних співвідношеннях центрифугують протягом 20 хвилин. Фільтрат відбирають на аналіз та виконують якісні реакції на фероціанід-іони та іони нікелю.

Отримані дані щодо якісного аналізу заносять у табл. 7.1. Залишкові осадки фільтрують за допомогою водоструминного насоса на лійці Бюхнера та

висушують за 100-110 °С протягом не менше однієї години.

7.2.4. Визначення виходу тонкодисперсного сорбенту

Отриману суспензію сорбенту при співвідношенні 1:1 кількістю 50 см³ фільтрують на лійці Бюхнера на попередньо зваженому фільтрі за допомогою водоструминного насосу, потім осад висушують за температури 110 °С протягом 1 години та зважують на аналітичних вагах. За отриманими даними розраховують вихід сорбенту, використовуючи формулу:

$$F = \frac{m_1 - m_2}{m_3},$$

де m_1 – маса одержаного осаду з фільтром, г; m_2 – маса фільтру, г; m_3 – маса сорбенту, яка повинна утворитися за рівнянням реакції у 50 см³.

7.2.4. Якісне визначення іонів нікелю та фероціанід-іонів у розчині

Визначення присутності іонів нікелю проводять наступним чином: в пробірку к 2-3 краплям розчину нікелю додають 3-5 крапель розчину аміаку та 2-3 краплі спиртового розчину диметилгліоксиму (реактив Чугуєва). Якщо іони нікелю присутні, то утворюється яскраво-червоний осад комплексної сполуки – нікелю диметилгліоксимату.

Фероціанід-іони виявляються за допомогою іонів залізу (III). Для цього у пробірку з розчином, який аналізується, додають декілька крапель розчину залізу хлориду (III). Якщо фероціанід-іони присутні, утворюється яскраво синій осад – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, який має назву берлінської лазурі.

7.3. Техніка безпеки

1. При виконанні роботи необхідно дотримуватися загальних положень та

правил безпечної роботи з хімічними реагентами, скляним посудом та електричними приладами.

2. Виконувати роботу треба згідно вказаної у даному тексті послідовності, за наявності сумнівів щодо виконання будь-якої процедури звертатися до викладача.

7.4. Контрольні запитання

7.4.1. Допуск до роботи

1. Що таке сорбенти? Яке їх призначення? Які матеріали можуть використовуватися як сорбенти?

2. Мета роботи.

3. Методика одержання тонкодисперсного сорбенту.

7.4.2. Захист роботи

1. Методи одержання ультра(нано)дисперсних матеріалів. Наведіть приклади одержання тонкодисперсних сорбентів із водних розчинів.

2. Методи видалення ультра(нано)дисперсних матеріалів з водних розчинів.

3. Використання сорбентів в очищенні стічних вод. Для видалення яких політантів використовуються сорбенти?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8

БІОСОРБЦІЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Мета роботи: вивчити процес сорбції з водних розчинів важких та радіоактивних металів (на прикладі іонів міді) за допомогою біосорбентів (сухої біомаси різного походження).

8.1. Стислі теоретичні відомості

У основі процесу біосорбції, або вилучення іонів металів з водних розчинів за допомогою біосорбентів, лежать процеси взаємодії з поверхневими структурами клітин, їх метаболітів та екзополімерів. До біосорбентів відносяться різні біологічно активні клітини, як живі, так й відмерлі – бактерії, водорості, рослини, гриби, дріжджі та ін. Механізм зв'язування металів біосорбентом визначається наступними основними типами взаємодій: реакція обміну іонів; комплексоутворення; сорбційно-осаджувальний механізм.

Перший та другий тип аналогічний процесам, які відбуваються на іонообмінних смолах. Тобто, вони поведуться аналогічно іонообмінним смолам, природним цеолітам та ін. Третій тип взаємодії включає в себе як зв'язування катіонів металів, так й одночасне утворення осадів нерозчинних сполук на частках та усередині часток біосорбента. Біосорбенти також здатні селективно акумулювати на своїй поверхні іони металів.

Біосорбція може бути активною та пасивною. Активна біосорбція перебігає за рахунок метаболічних процесів включення металів у структури клітин. При цьому швидкість іонного обміну досить низка. Пасивна біосорбція проходить на поверхні клітин та пояснюється фізико-хімічними взаємодіями іонів металів з іонообмінними групами мембран клітин. При цьому процес йде порівняно

швидко – за декілька годин.

Здатність біосорбенту акумулювати метали характеризується величиною, яку називають сорбційною ємністю біомаси. Сорбційна ємність біомаси – це кількість адсорбованого металу в мг чи ммоль, яка приходить на 1 г біомаси. Звичайно, це усереднена величина, так як реальне значення ємності може мінятися в широких межах.

Так, найбільш відомим та широко використовуваним в процесах біологічної очистки є активний мул. Він має велику сорбційну ємність щодо важких металів. Також, як біосорбенти перспективно використовувати відходи біотехнологічних виробництв, таких як виробництво дріжджів та ін.

Вибір природних біосорбентів або біосорбентів на основі відходів біотехнологічних виробництв для очищення води від іонів важких металів обумовлює наступні переваги: доступність та дешевизна біосорбентів й низькі собівартість та енергоємність технології очищення.

8.2. Експериментальна частина

8.2.1. Прибори, посуд, реактиви

Апарат для струшування. Фотоелектроколориметр. Конічні колби ємністю 250 см³, 9 шт. Мірні колби ємністю 100 см³, 6 шт. Бюретки ємністю 25, 50 та 100 см³, 1 шт. Мірні циліндри ємністю 10, 25 та 50 см³, 1 шт. Хімічні лійки, 9 шт. Стандартний розчин міді сульфату (1 мг Cu в 1 см³). Розчин аміаку 5 %-ний. Сульфат міді. Дріжджі, суха біомаса.

8.2.2. Визначення кінетики процесу біосорбція

Приготувати 2 дм³ модельного розчину, який містить концентрацію іонів міді за вказівкою викладача у мг/дм³. Розрахувати наважку біосорбента для

отримання концентрації 1 г/дм³, якщо для об'єм води, яка очищується, складає 0,2 дм³.

Провести процес біосорбції та визначити кінетику цього процесу. Для цього взяти 5 конічних колб на 250 см³, внести в них 200 см³ модельного розчину та всипати розраховану наважку. Поставити колби в апарат для струшування терміном на $\tau = 15, 30, 45, 60$ та 75 хвилин.

Після закінчення часу змішування відфільтрувати розчини від біосорбенту та проаналізувати їх на вміст іонів міді разом з вихідним модельним розчином. Розрахувати ступінь вилучення іонів важких металів (x , %) з модельного розчину за формулою:

$$x = [(c_o - c_i) / c_o] \times 100\%,$$

де c_o і c_i – вихідна і кінцева концентрація іонів міді, відповідно, мг/дм³.

Отримані результати внести у табл. 8.1 та побудувати на їх основі графік залежності ступеню вилучення від тривалості процесу біосорбції $x = f(\tau)$.

Таблиця 8.1. Експериментальні дані

№№	c_o , мг/дм ³	τ , хв.	c_i , мг/дм ³	x , %
1				
2				
3				
4				
5				

8.2.3. Визначення сорбційної ємності біосорбенту

Приготувати 4 колби з модельними розчинами, які містять різні концентрації іонів міді за вказівкою викладача у мг/дм³. Зважити наважку біосорбенту для отримання його концентрації 1 г/дм³, якщо об'єм води, яка очищується, дорівнює 0,2 дм³.

Провести процес біосорбції протягом часу, якій був визначений у п. 8.2.2, і

поставити колби в апарат для струшування. Після закінчення часу змішування відфільтрувати розчини від біосорбенту та проаналізувати їх на вміст іонів міді. Визначити вихідну концентрацію іонів міді у модельних розчинах.

Розрахувати адсорбційну ємність сорбенту по відношенню до іонів міді з модельних розчинів за формулою:

$$a = ((c_o - c_p) \cdot V) / m,$$

де c_o і c_p – вихідна та рівноважна концентрація іонів міді, відповідно, мг/дм³; V – об'єм розчину, який очищується, см³; m – маса наважки сорбенту, г.

За розрахованими даними побудувати графік залежності величини адсорбції від концентрації іонів міді у розчині $a = f(c)$.

8.2.4. Аналіз розчинів на вміст іонів міді

Визначення іонів міді в розчинах проводять у вигляді аміакатів. При дії надлишку аміаку на розчин солі міді з'являється інтенсивне синє забарвлення внаслідок утворення комплексних іонів: $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

8.2.4.1. Побудова калібрувального графіку

У 6 мірних колб ємністю 100 см³ вносять 1, 3, 5, 7, 9, 10 см³ стандартного розчину CuSO_4 . В кожену колбу приливають по 25 см³ розчину аміаку та доводять до мітки. Визначають оптичну густину при обраній довжині хвилі й товщині шару та будують калібрувальний графік.

Для визначення вмісту міді розчини обробляють, як зазначено вище. Визначають оптичну густину та за калібрувальним графіком визначають вміст міді в досліджуваному розчині.

8.3. Техніка безпеки

1. При виконанні роботи необхідно дотримуватися загальних положень та

правил безпечної роботи з хімічними реагентами, скляним посудом та електричними приладами.

2. Виконувати роботу треба згідно вказаної у даному тексті послідовності, за наявності сумнівів щодо виконання будь-якої процедури звертатися до викладача.

8.4. Контрольні запитання

8.4.1. Допуск до роботи

1. Що таке біосорбція? Чим біосорбція відрізняється від звичайної сорбції? В чому її переваги?
2. Мета роботи.
3. Методика визначення кінетики сорбції біосорбентом та його сорбційної ємності.

8.4.3. Захист роботи

1. Перерахуйте відомі вам види сорбції. В чому їх сутність?
2. У яких формах можуть перебувати іони важких металів у водних розчинах?
3. Види біосорбції. Дати порівняльну характеристику.
4. Наведіть приклади існуючих систем, в яких відбувається біосорбція важких або радіоактивних металів.
5. Як кількісно оцінюють ефективність сорбентів?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ АКТИВНОСТІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ TiO_2

Мета роботи: ознайомитися з основними методами видалення барвників. Для даних зразків TiO_2 визначити адсорбційну активність за конго червоним, а також фотокаталітичну активність за метиленовим синім.

9.1. Стислі теоретичні відомості

Присутність барвників у стічних водах викликає серйозні ускладнення при їх очищенні. Значна частина барвників, що використовуються у промисловості, практично в незмінному вигляді потрапляють на установки біохімічного окиснення, викликаючи необхідність доочищення.

Усі відомі методи фізико-хімічного очищення стічних вод від барвників, поверхнево-активних речовин (ПАР), формальдегіду можна розділити на три основні групи.

Перша група методів забезпечує вилучення забруднень шляхом сорбції на пластівцях гідроксидів металів, що утворюються при реагентній обробці стічних вод і, таким чином, переведенням барвників у осад або флоцшлам (коагуляція, реагентна напірна флоцація тощо.).

Методам цієї групи притаманні наступні недоліки: невисокий ступінь очищення, особливо знебарвлення, необхідність утилізації осадів водоочищення та їх зневоднення.

Друга група включає сепаративні методи (сорбція на активованому вугіллі і макропористих іонітах, зворотний осмос, ультрафільтрація та ін.). Ці методи забезпечують високий ступінь очищення стічних вод, однак вимагають попередньої механіко-хімічної обробки з метою видалення нерозчинних домішок, складні в апаратурному оформленні, мають високу собівартість

очищення. Застосування їх може виявитися рентабельним у системах замкнутого водопостачання підприємств.

Третя група поєднує деструктивні методи, засновані на глибоких окисно-відновних перетвореннях, ініційованих різними фізико-хімічними процесами зокрема дією окисників (O_2 , O_3 , Cl_2 , H_2O_2), ультрафіолетового й сонячного випромінювання.

До переваг деструктивних методів відносяться їх висока ефективність і технологічність, простота автоматизації й керування. У більшості випадків при їх реалізації не утворюються осади, в оброблювану воду не вносяться додаткові забруднення у вигляді хлоридних, сульфатних і інших іонів.

У залежності від заряду, який набуває у воді поверхня сорбенту, барвники поділяють на аніонні та катіонні. Більшість порошкоподібних та гранульованих адсорбентів, що представляють інтерес для промисловості, наприклад, кремнезем, оксид титану, активне вугілля, заряджаються у воді позитивно, тому на їх поверхні адсорбуються аніонні барвники.

Активне вугілля в залежності від областей застосування поділяють на три групи. Освітлююче активне вугілля, що призначене для знебарвлювання розчинів, тобто для адсорбції забарвлюючих домішок із крупними молекулами або частинками колоїдного ступеня дисперсності.

Вугілля газового типу використовують для адсорбції газів, парів (за малих концентрацій) та розчинених речовин, молекули яких за розмірами близькі до молекул пароподібних речовин.

Рекупераційне активне вугілля застосовують для уловлювання та повернення до виробництва парів летких розчинників (при високих концентраціях).

Згідно з визначенням ІЮПАК фотокаталіз – це зміна швидкості хімічної реакції або її ініціювання під дією ультрафіолетового, видимого або інфрачервоного випромінювання в присутності речовини – фотокаталізатора який поглинає світло і вступає в хімічні перетворення з учасниками реакції.

При цьому фотокаталізатор визначається як речовина, здатна при поглинанні квантів світла, переходити в збуджений стан, взаємодіяти з учасниками реакції з утворенням продуктів хімічного перетворення і відновлювати свій початковий стан після кожного циклу таких перетворень.

У основі фотокаталізу лежить використання напівпровідника. Відомо, що кожен напівпровідник характеризується наявністю валентної зони, зони провідності та забороненою зоною.

Валентна зона – це зона, де електрони знаходяться у зв'язаному стані. Зона провідності – електрони вільно рухаються. Для того, що перенести електрони з однієї зони в іншу і тим самим ініціювати фотокаталітичні процеси, необхідно надати молекулі енергію, яка дорівнює енергії переходу – забороненій зоні.

На поверхні титан (IV) оксиду, котрий є напівпровідником з шириною забороненої зони 3,2 еВ, при поглинанні квантів світла з енергією, що дорівнює чи більша ширини забороненої зони, утворюється електрон та електронна вакансія – «дірка», окисно – відновні потенціали яких становлять $-0,2$ В та $+3,0$ В відповідно. Таке високе значення потенціалів дає можливість окислювати практично всі органічні забрудники до вуглекислого газу та води, інколи – до мінеральних кислот.

Довжина хвилі видимого світла не дає можливості здійснити такий процес, оскільки енергії не достатньо. Саме для цього використовується ультрафіолет – жорстке опромінення, що й сприяє фотокаталізу. Важливим фактом є те, що при невеликих концентраціях забрудника процес проходить миттєво і з повним розкладанням забрудників.

Як і в будь-якому іншому процесі, на поверхні фотокаталізатора повинен зберігатись енергетичний баланс. Тому електрони та електронні вакансії, що беруть участь у перетвореннях, повертаються в початковий стан на наступних етапах перетворення.

Ефективність дії фотокаталізатора визначається квантовим виходом реакції, тобто відношенням кількості молекул, що утворюються, до кількості

поглинутих квантів світла. Процес фотокаталізу можна поділити на кілька стадій. Після утворення «електрон-діркової» пари в результаті поглинання світла зразком, проходять наступні процеси:

- дифузія електронів та дірок на поверхні напівпровідника;
- об'ємна рекомбінація електронів та дірок;
- поверхнева рекомбінація;
- корисні реакції електронів та дірок з адсорбованою речовиною.

Фактори, що впливають на ефективність фотокаталізу. Інтенсивність опромінення – один із ключових факторів. Кількість фотонів, генерованих лампою напряду впливає на кількість утворених електронів та дірок.

Питома площа поверхні фотокаталізатора – також важливий фактор. Основою процесу є адсорбція, отже дуже важливо мати достатньо велику площу для ефективного проходження процесу. На поверхні постійно відбувається рух частинок, і, відповідно, конкурентна адсорбція. Треба не допустити забивання доступних пор важко деструктивними сполуками.

Зовнішня будова фотокаталізатора визначає наявність чи відсутність фотокаталітичних процесів.

У ході реакцій фотокаталітичного окиснення органічних сполук утворюються проміжні окиснені речовини, багато з яких являються полярними кислотовмісними молекулами з досить визначеною кислотністю, яка спричинена або наявністю карбоксильної групи, здатної віддавати протони (кислотність Бренстеда) або наявністю електронної пари, наприклад, на атомах O, N, S – центри Льюїса. Фотокаталізатор, як оксид, має кислотні групи на поверхні, обох видів кислотності отже може сорбувати органічні сполуки за різними схемами. Оскільки адсорбція – один з основних процесів фотокаталізу, то необхідно встановити зв'язок між кислотно-основними властивостями титан (IV) оксиду та особливостями адсорбції різних органічних молекул.

Титан (IV) оксид існує, головним чином у трьох поліморфних кристалічних формах: рутил, анатаз, брукіт. Ці форми мають різні кристалічні структури.

Анатаз і рутил мають тетрагональну структуру, в той час як брукіт – ромбічну.

Анатаз і брукіт – метастабільні фази, в той час як рутил є найбільш стабільною фазою. Брукіт і анатаз переходять в рутил, шляхом високотемпературної обробки. Температура фазового переходу залежить від способу приготування порошків.

Для фотокаталітичних реакцій придатні лише 2 модифікації – рутил та анатаз. Вони можуть застосовуватись разом у суміші (промисловий зразок Degussa) або як окремі речовини.

9.2. Експериментальна частина

9.2.1. Прибори, посуд, реактиви

Апарат для струшування. Фотоелектроколориметр. Центрифуга кутова. Магнітна мішалка. Колби мірні ємністю 100 см³, 11 шт. Стакани мірні номінальним об'ємом 100 см³ – 6 шт. Колби конічні ємністю 100 см³, 8 шт. Піпетки ємністю 1, 10 та 25 см³. Кювети, ваги аналітичні. Розчини конго червоного 150 мг/дм³ та метиленового синього 30 мг/дм³ і 3 мг/дм³. Підготовані зразки: активоване вугілля F400, TiO₂, суміш F400+TiO₂, F400 окислений H₂O₂, F400 окислений (H₂O₂+TiO₂).

9.2.2. Побудова калібрувального графіку

Для побудови градуйованого графіку готують розчини порівняння. Для цього у 5 мірних колб ємністю 100 см³ внести 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 см³ робочого розчину конго червоного концентрації 150 мг/дм³, після чого об'єми доводять водою до мітки. Отримані розчини містять в 1 дм³ відповідно 0,15; 0,3; 0,45;

0,6; 0,75 мг/дм³ конго червоного.

Оптичну густину приготованих розчинів порівняння вимірюють на фотоелектроколориметрі, використовуючи світлофільтр із довжиною хвилі (λ) 490 нм у кюветах із товщиною поглинаючого світло шару 20 мм. У якості контрольного розчину використовують дистильовану воду.

За отриманими даними будують калібрувальний графік – залежність оптичної густини від початкової концентрації розчину порівняння (c_0 , мг/дм³).

9.2.3. Визначення адсорбційної активності за конго червоним

На аналітичних вагах зважують ~ по 0,1 г раніше приготованих зразків і переносять у конічні колби ємністю 100 см³ (активоване вугілля F400, TiO₂, суміш F400+TiO₂, F400 окислений H₂O₂, F400 окислений (H₂O₂+TiO₂)). Приливають 25 см³ розчину конго червоного концентрації 150 мг/дм³, закривають і збовтують на апараті для струшування протягом 60 хвилин. Потім вугільну суспензію переносять у пробірки для центрифугування та центрифугувати протягом 15 хвилин. Відбирають 1 см³ освітленого розчину у мірну колбу на 100 см³, доводять об'єм до мітки дистильованою водою та вимірюють оптичну густину.

За отриманим значенням оптичної густини, користуючись калібрувальним графіком, знаходять остаточну концентрацію конго червоного у розбавленому розчині. Ступінь розкладання полютанта (x , %) і адсорбційну ємність матеріалу (A , мг/г) розраховують за формулами:

$$x = [(c_0 - c_i) / c_0] \times 100\%,$$

де c_0 і c_i – вихідна і кінцева концентрація конго червоного, відповідно, мг/дм³.

$$a = V (c_0 - Kc_p) / m,$$

де V – об'єм розчину індикатору, що взятий на освітлення, дм³; m – маса наважки зразка, г; c_0 – початкова концентрація конго красного, 150 мг/дм³; K – коефіцієнт розбавлення, що дорівнює 100; c_p – остаточна концентрація конго

красного у розбавленому розчині, мг/дм³.

Проводять ще один такий самий експеримент, зразки струшують 120 хвилин. Результати випробування зразків вводять у табл. 9.1. За отриманими результатами будують гістограми.

Таблиця 9.1. Експериментальні дані

Назва зразка	Час, хв	x , %	a , мг/г
	60		
	120		
	60		
	120		
	60		
	120		
	60		
	120		
	60		
	120		

9.2.4. Визначення фотокаталітичної активності композитів за метиленовим синім

У бюксах на аналітичних вагах зважують по 0,005 г раніше підготованих зразків (TiO₂, суміш F400+TiO₂, F400 окислений H₂O₂+TiO₂). Кількісно переносять наважки до стаканів, доливають 15 см³ розчину метиленового синього концентрації 30 мг/дм³, запускають магнітну мішалку і перемішують 15 хвилин. Далі вмикають лампу УФ–випромінювання. Фотоокиснення проводять впродовж 5, 10, 15, 20, 30 хв. Потім суспензію переносять у пробірки для центрифугування та центрифугують протягом 15 хвилин. Розчин фотометрують на фотоелектроколориметрі, використовуючи світлофільтр із довжиною хвилі (λ) 663 нм. У якості контрольного розчину використовують дистильовану воду. Ступінь фотокаталітичної деградації барвнику у присутності досліджених зразків (a , %) розраховують за формулою:

$$a = [(A_o - A_p) / A_o] \cdot 100\%,$$

де A_0 – оптична густина вихідного розчину метиленового синього концентрації 30 мг/дм³; A_p – оптична густина розчину метиленового синього після фотокаталізу, мг/дм³.

Проводять ще один такий самий експеримент, концентрація вихідного розчину метиленового синього 3 мг/дм³. Результати випробування зразків вводять у табл. 2. За отриманими результатами будують графіки залежності ступеня окиснення від часу.

Таблиця 9.1. Експериментальні дані

Назва зразка	C_0 , мг/дм ³	a , %
	30	
	3	
	30	
	3	
	30	
	3	
	30	
	3	
	30	
	3	

9.3. Техніка безпеки

1. При виконанні роботи необхідно дотримуватися загальних правил поведінки в хімічній лабораторії, а також правил безпечної роботи з хімічними реагентами, скляним посудом та електричними приладами.

2. Перед початком роботи перевірити справність апаратури необхідної для роботи.

3. Кількість рідини, що заливається в кювету фотоелектроколориметра, у всіх випадках вимірювання повинна бути однаковою.

9.4. Контрольні запитання

9.4.1. Допуск до роботи

1. Дати характеристику методів очищення СВ від барвників.
2. Які аніонні барвники вам відомі?
3. Які кристалічні форми має фотокаталізатор діоксид титану?

9.4.2. Захист роботи

1. Фактори, які впливають на ефективність фотокаталізу?
2. Які показники характеризують фотокаталітичну та адсорбційну активність композитів?
3. Як впливає час струшування зразків на ефективність адсорбції?
4. Як впливає концентрація барвника на ефективність фотокаталізу?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 10

АДСОРБЦІЯ БАРВНИКІВ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ МАГНІТОКЕРОВАНИМ СОРБЕНТОМ

Мета роботи: вивчити процес сорбції барвників (на прикладі метиленового синього та конго червоного) з водних розчинів за допомогою магнітокерованого сорбента на мінеральній основі модифікованого дисульфідом молібдену.

10.1 Стислі теоретичні відомості

Серйозну небезпеку забруднення водойм стічними водами представляють підприємства текстильної промисловості. Забарвлені стічні води текстильної промисловості створюють є токсичними, впливають на кисневий режим водойми і пригнічують самоочищення, внаслідок поглинання сонячного світла і порушення процесів фотосинтезу.

Адсорбція – це процес поглинання речовини з розчину поверхнею твердої речовини (адсорбенту). Адсорбція може бути фізична і хімічна (хемосорбція). При фізичній адсорбції взаємодія між адсорбентом і адсорбатом здійснюється за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії (сил Ван-дер-Ваальса). При фізичній адсорбції можливий зворотний процес – десорбції. При хемосорбції відбувається хімічна взаємодія між сорбентом і сорбатом.

Процес адсорбції складається з трьох стадій: перенос речовини зі стічної води до поверхні зерен адсорбенту – зовнішньо дифузійна область; процес адсорбції; перенесення речовини всередині зерен адсорбенту – внутрішньо дифузійна область.

На швидкість і ефективність адсорбції впливає структура сорбенту, хімічна природа і концентрація забруднень, температура, активна реакція середовища.

При підвищенні температури ступінь адсорбції знижується, незважаючи на збільшення швидкості дифузії; зниження величини рН викликає збільшення сорбції органічних речовин стічних вод.

Основні характеристики сорбентів:

- пористість – відношення об'єму пор до загального обсягу сорбенту, (%);
- ємність – кількість поглиненої речовини, що припадає на одиницю маси або об'єму сорбенту, ($\text{кг}/\text{м}^3$, $\text{кг}/\text{кг}$);
- питома поверхня – площа поверхні сорбенту, яка припадає на одиницю маси, ($\text{м}^2/\text{кг}$).

Сорбційний спосіб очищення розчинів має ряд переваг в порівнянні з іншими методами: забезпечує вилучення практично будь-яких забруднень органічного походження; характеризується відсутністю вторинних забруднень і потреб в реагентах, характеризується простотою реалізації і обслуговування, дозволяє багаторазово використовувати сорбент шляхом регенерації.

Встановлено, що мінеральні глини, є ефективним сорбентом при видаленні барвників. Ці види глин мають різноманітність поверхневих і структурних властивостей, високу хімічну стабільність, розвинену площу поверхні і високу адсорбційну ємність, і отже вони можуть використовуватись у процесах видалення барвників.

Доведено, що природні глини виявляють адсорбційну здатність за різних концентрацій барвників, що надає можливість їх використання для селективних методик концентрування і видалення барвників з водних розчинів.

10.2. Експериментальна частина

10.2.1. Прибори, посуд, реактиви

Апарат для струшування. Фотоелектроколориметр. Конічні колби ємністю 250 см^3 , 8 шт. Мірні колби ємністю 100 см^3 , 10 шт. Піпетки. Барвники конго

червоний та метиленовий синій.

10.2.2. Визначення кінетики процесу сорбції

Готують 1 дм³ модельного розчину, який містить концентрацію, барвника 1000 мг/дм³. Розраховують наважку сорбенту для отримання концентрації 1 г/дм³, якщо об'єм води, яка очищується, 0,1 дм³.

Проводять процес сорбції та визначають кінетику цього процесу. Для цього беруть 5 конічних колб на 250 см³, переносять в них 100 см³ модельного розчину та всипають розраховану наважку. Розміщують колби в апарат для струшування на термін $\tau = 20, 40, 60, 90$ та 120 хвилин.

Після закінчення часу змішування відцентрифугують сорбент від розчину та аналізують розчин на вміст барвника разом з вихідним модельним розчином. Розраховують ступінь вилучення барвника (x , %) з модельного розчину за формулою:

$$x = [(c_0 - c_i) / c_0] \times 100\%,$$

де c_0 і c_i – вихідна і кінцева концентрація барвника, відповідно, мг/дм³. Отримані результати вносять у табл. 1.1 та будують на їх основі графік залежності ступеня вилучення від тривалості процесу сорбції $x = f(\tau)$.

Таблиця 1.1. Експериментальні дані

№№	C_0 , мг/дм ³	τ , хв	C_i , мг/дм ³	x , %
1				
2				
3				
4				
5				

10.2.3. Визначення адсорбційної ємності сорбенту

Готують 8 колб з модельними розчинами, які містять різні концентрації барвників (10-4000 мг/дм³). Розраховують наважку сорбенту для отримання його концентрації 1 г/дм³, якщо об'єм води, яка очищується, дорівнює 0,1 дм³.

Проводять процес сорбції протягом часу, якій був визначений у п. 10.2.2, і ставлять колби в апарат для струшування. Після закінчення змішування сорбент відділяють від розчину центрифугуванням та аналізують його на залишковий вміст барвника. Визначають вихідну концентрацію барвника у модельних розчинах.

Розраховують адсорбційну ємність адсорбенту з модельних розчинів за формулою, мг/г:

$$X = (c_0 - c_p) V / (1000 m),$$

де c_0 і c_p – вихідна та рівноважна концентрація барвника, відповідно, мг/дм³; V – об'єм розчину, який очищується, см³; m – маса наважки сорбенту, г.

За розрахованими даними будують графік залежності величини адсорбції від концентрації барвника у розчині $a = f(c)$.

10.2.4. Аналіз розчинів на вміст барвників

Визначення вмісту барвника проводять фотометричним методом.

10.2.4.1. Побудова калібрувального графіку

У 8 мірних колб ємністю 100 см³ вносять відповідну кількість стандартного розчину барвника, щоб коцентрації у них становили: 10, 50, 100, 500, 1000, 1500, 2000 та 4000 мг/дм³. Вміст кожної колби доводять до мітки дистильованою водою. Визначають оптичну густину при обраній довжині хвилі й товщині шару та будують калібрувальний графік.

Для визначення вмісту барвника розчини обробляють, як зазначено вище.

Визначають оптичну густину та за калібрувальним графіком визначають вміст барвника в досліджуваному розчині.

Отримані результати вносять у табл. 1.2.

Таблиця 10.2. Експериментальні дані

№	c_0 , мг/дм ³	A_0	A	V , см ³	m , г	c_p , мг/дм ³	A , мг/г	x , %
1	10							
2	50							
3	100							
4	500							
5	1000							
6	1500							
7	2000							
8	4000							

10.3. Техніка безпеки

1. При виконанні роботи необхідно дотримуватися загальних положень та правил безпечної роботи з хімічними реагентами, скляним посудом та електричними приладами.

2. Виконувати роботу треба згідно вказаної у даному тексті послідовності, за наявності сумнівів щодо виконання будь-якої процедури звертатися до викладача.

10.4. Контрольні запитання

10.4.1. Допуск до роботи

1. Які основні характеристики сорбентів? В чому її переваги?
2. Яка мета роботи?
3. Розкажіть методики визначення кінетики сорбції та сорбційної ємності?

10.4.2. Захист роботи

1. Зазначте відомі вам види сорбції. В чому їх сутність?
2. Які типи барвників Ви знаєте?
3. Зазначте відомі Вам види сорбції. Дайте порівняльну характеристику?
4. Які переваги і недоліки природніх сорбентів?
5. Як кількісно оцінюють ефективність сорбентів?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 11

ПРИГОТУВАННЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

Мета роботи: синтезувати в лабораторних умовах композити з використанням різних модифікацій вихідного активованого вугілля. Дослідити фотокаталітичні властивості синтезованих зразків.

11.1. Стислі теоретичні відомості

Активне вугілля є різновидом мікрокристалічного вуглецю, належить до групи графітових тіл і являє собою просторовий полімер. Основний структурний елемент всіх типів вугілля – це система конденсованих ароматичних кілець (складова частина кристалічної решітки графіту) та пов'язаних з ними ланцюжків лінійно полімеризованого вуглецю, що можуть включати різноманітні функціональні групи, аналогічні органічним.

Хімія поверхні має суттєвий вплив на властивості вуглецевих сорбентів і визначає їх поведінку у різноманітних фізико-хімічних процесах, в тому числі, технологічних. Присутність навіть незначної кількості тих або інших поверхневих груп або атомів може суттєвим чином впливати на характеристики активного вугілля та докорінно змінювати параметри процесів за його участю.

Так, наприклад, аніонообмінна здатність, каталітична активність і адсорбційна ємність вугілля, при введенні до його складу діоксиду титану підвищуються у декілька разів.

Композити на основі активованого вугілля та титану(IV) оксиду широко застосовують як фотокаталізатори, оскільки титану(IV) оксид – напівпровідник. При поглинанні кванта світла в обсязі частки TiO_2 утворюються вільний електрон і електронна вакансія – «дірка», які рекомбінуються або мігрують в

напівпровіднику, частково локалізуючись на структурних дефектах його кристалічної решітки.

Підвищена активність нанорозмірних фотокаталізаторів можна пояснити високим ступенем дисперсності матеріалів, тобто число атомів на поверхні або на гранях кристалів можна порівняти з кількістю атомів, розташованих усередині. Крім того, при наближенні розмірів частинок напівпровідникових фотокаталізаторів до кількох нанометрів, довжину хвилі електрона можна вважати співрозмірною з розміром кристала. У цьому випадку носії заряду розглядаються на квантовомеханічному рівні, як частинки в ящику, розміри якого визначаються розмірами кристалу, нанорозмірні частинки твердої речовини, в яких проявляються квантові ефекти, називають Q-частинками.

11.2. Експериментальна частина

11.2.1. Прибори, посуд, реактиви

Розчин метиленового синього з концентрацією 3 мг/дм³. Сушильна шафа. Плитка електрична. Ваги технічні. Хімічний термостійкий стакан ємністю 500 см³. Скляна паличка. Вугілля марки НОРІТ. Пероксид водню. Титан (IV) діоксид. Ультрафіолетова лампа. Магнітні мішалки. Фотоелектроколориметр.

11.2.2. Активація вугілля методом окиснення

Наважку вихідного вугілля марки НОРІТ масою ~20 г, що зважена на технічних вагах, переносять у хімічний стакан ємністю 500 см³, у який невеликими порціями (~25-30 см³) поступово додають 250 см³ концентрованого розчину пероксиду водню. Після додавання кожної порції рідини суміш ретельно перемішують скляною паличкою до повного розкладання Н₂О₂; залишки рідини випарюють на електричній плитці безперервно перемішуючи

суміш. Після подальшого остаточного висушування у сушильній шафі (100-110 °С) одержаний продукт зважують і пересипають у суху, чисту, заздалегідь підписану ємність, що щільно закривається.

11.2.3. Приготування композитів на основі вугілля

Наважку вихідного вугілля марки НОРІТ масою 3-4 г, що взята на технічних вагах, ретельно змішують з TiO_2 у пропорції 1:1 з отриманням композиту 1.

Наважку окисненого вугілля марки НОРІТ масою 3-4 г, що взята на технічних вагах, змішують з TiO_2 у пропорції 1:1 з отриманням композиту 2.

11.2.4. Дослідження фотокаталітичних властивостей отриманих зразків.

Побудова залежності ступеню фотодеградації барвника від часу фотоокиснення

Зважують на аналітичних вагах 4 наважки композиту 1 або композиту 2 масою 0,005 г, переносять у стакани, додають 15 см³ барвника та залишають на 15 хвилин в апараті для струшування. Після чого в стакани поміщають на магнітні мішалки і ставлять під ультрафіолетову лампу на 15, 20, 25, 30 хв. По закінченню фотокаталізу розчини 15 хв центрифугують. Обережно зливають відцентрифугований розчин у кювету та вимірюють його оптичну густину.

Ступінь знебарвлення обчислюють за формулою:

$$a = [(A_o - A_p) / A_o] \cdot 100\%,$$

де A_o – оптична густина вихідного розчину барвника, мг/дм³; A_p – оптична густина розчину після фотокаталізу, мг/дм³.

За отриманими даними будують криву залежності ступеню знебарвлення розчину барвника від часу фотоокиснення.

Аналогічно проводять дослід для іншого зразку композиту.

11.2.5. Дослідження залежності ступеня фотодеградації барвника від маси композиту

На аналітичних вагах зважують 1, 2, 3, 4 та 5 мг композиту 1 або композиту 2, обережно переносять у стакан з магнітною мішалкою, додають 15 см³ барвника метиленового синього вихідної концентрації 3 мг/дм³ та ставлять в апарат для струшування на 15 хвилин. Після чого стакани розміщують під ультрафіолетовою лампою на 20 хвилин, потім центрифугують протягом 15 хв. Обережно зливають відцентрифугований розчин у кювету та вимірюють його оптичну густину. Обчислюють ступінь знебарвлення розчину та роблять висновки про залежність його від маси композиту.

Дані заносять у табл. 11.1.

Таблиця 11.1. Експериментальні дані

Час УФ, хв	Наважка діоксиду титану, мг				
	1	2	3	4	5
	Ступінь знебарвлення розчину a , %				
20					
25					
30					
	Наважка композиту, мг				
	1	2	3	4	5
	Ступінь знебарвлення розчину a , %				
20					
25					
30					

11.3. Техніка безпеки

1. При виконанні роботи необхідно дотримуватися загальних положень та правил безпечної роботи з хімічними реагентами, скляним посудом та електричними приладами.
2. Виконувати роботу треба згідно вказаної у даному тексті послідовності, за наявності сумнівів щодо виконання будь-якої процедури звертатися до викладача.

11.4. Контрольні запитання

11.4.1. Допуск до роботи

1. Мета роботи. Техніка безпеки.
2. Порядок і правила проведення лабораторних дослідів.

11.4.2. Захист роботи

1. Що є основним елементом активованого вугілля?
2. Аніонообмінна здатність, каталітична активність і адсорбційна ємність вугілля, за рахунок чого можна підвищити ці властивості?
3. Що називають фотокаталізом? В чому суть цього процесу?
4. Чим можна пояснити підвищену активність нанорозмірних частинок?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 12

СИНТЕЗ ТИТАНУ (IV) ОКСИДУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЙОГО АДСОРБЦІЙНИХ І ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Мета роботи: синтезувати серію зразків сорбентів-фотокаталізаторів на основі титану (IV) оксиду сульфатним методом; дослідити їх сорбційні та фотокаталітичні властивості; виявити вплив умов синтезу на сорбційно-фотокаталітичні характеристики зразків титану (IV) оксиду.

12.1. Стислі теоретичні відомості

Титану (IV) оксид існує у вигляді декількох модифікацій. У природі зустрічаються кристали з тетрагональною сингонією – анатаз, рутил (рис. 12.1а і 12.1б) та ромбічною сингонією – брукіт (рис. 12.2). Штучно отримані ще дві модифікації високого тиску – ромбічна IV та гексагональна V.

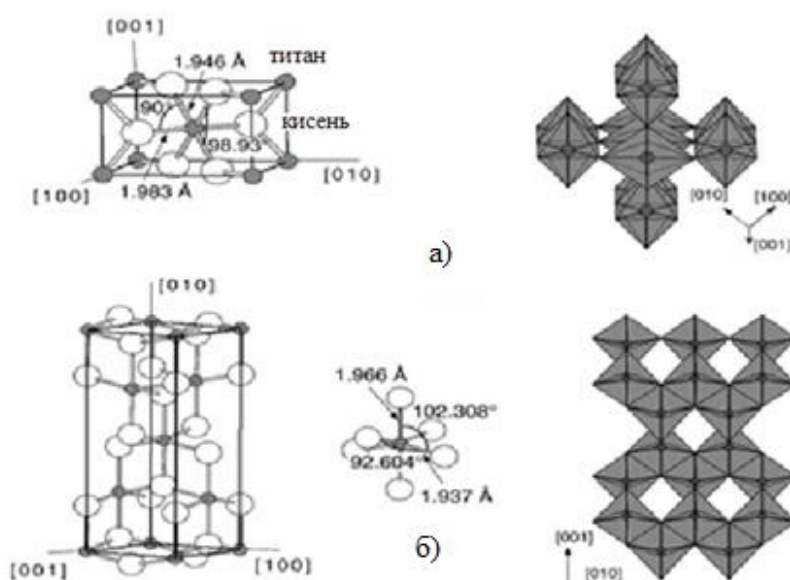


Рис. 12.1. Кристалічна структура:
а – анатазу; б – рутилу

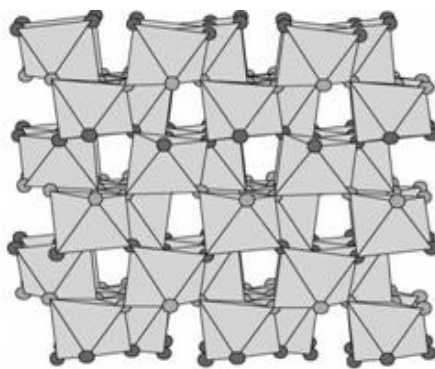


Рис. 12.2 Кристалічна структура брукіту

Під час нагрівання і анатаз, і брукіт перетворюються на рутил (температури переходу 400-1000 °С та близько 750 °С відповідно). Основою структур цих модифікацій є октаедри TiO_6 , тобто кожний іон Ti^{4+} оточений шістьма іонами O^{2-} , а кожний іон O^{2-} оточений трьома іонами Ti^{4+} . Октаедри розташовані таким чином, що кожний іон кисню належить трьом октаедрам. У анатазі на один октаедр приходяться 4 спільних ребра, в рутилі – 2.

Відкриття Фуджішімом та Хондою в 1972 році явища фотокаталітичного розкладу води на TiO_2 -електроді, опромінену ультрафіолетом, дало поштовх для поглибленого дослідження фізико-хімічних властивостей титану (IV) оксиду, розробки способів одержання порошкових матеріалів з частинками нанометрового розміру, пошуку нових областей його використання. До зазначеного часу комерційний титану (IV) оксид застосовувався переважно як пігмент у лакофарбних та полімерних матеріалах, стоматологічних пастах і як компонент сонцезахисної косметики. Крім того, титану (IV) оксид використовується для виготовлення на його основі фотонних функціональних матеріалів для сучасних оптичних приладів, плівкового електрохромного покриття, газових сенсорів, адсорбентів для накопичення та зберігання водню.

На сучасному етапі розвитку науки фотокаталіз визначають як «зміну швидкості або збудження хімічних реакцій під дією світла у присутності речовин (фотокаталізаторів), що поглинають кванти світла та приймають участь у хімічних перетвореннях учасників реакції, багаторазово вступаючи з

ними у проміжні взаємодії та регенеруючи свій хімічний склад після кожного циклу таких взаємодій».

Механізм формування фотоактивної поверхні каталізатору включає утворення «дірок» у валентній зоні (h^+_{VB}) і електронів в зоні провідності (e^-_{CB}) за рахунок поглинання фотону енергії, яка більше або дорівнює ширині забороненої зони ($h\nu \geq E_{BG}$) напівпровідника (ширина забороненої зони для рутилу становить 3,0 eV, для анатазу – 3,2 eV). При цьому, «дірки» сприяють утворенню гідроксильних радикалів і окисненню органічних сполук, а електрони – супероксидних радикалів і реакціям розкладання та окиснення. Отже, фотокаталітична активність напівпровідникових структур (зокрема, TiO_2) характеризується гідроксильними і супероксидними радикалами, отримання яких схематично зображено на рис. 12.3.

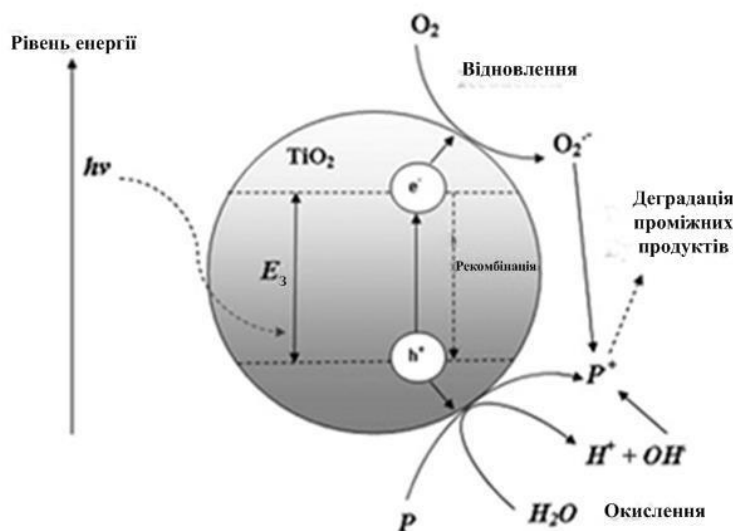
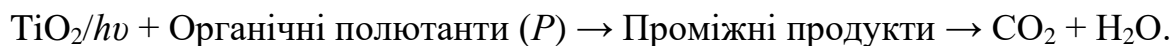


Рис. 12.3. Механізм фотоактивації і фотокаталізу на поверхні TiO_2 :
 P – полютанти, E_3 – ширина забороненої зони

Далі утворенні гідроксильні і супероксидні радикали вступають у реакції з органічними полютантами і відбувається окиснення останніх. Загальну схему фотокаталітичної деградації органічних полютантів можна представити як:



Практично TiO_2 як фотокаталізатор використовують в багатьох напрямках.

Очищення повітря від органічних домішок. На поверхні TiO_2 можуть бути окиснені до CO_2 та H_2O практично будь-які органічні сполуки. Якщо до складу сполук входять нітроген або атоми галогену (X), то у продуктах реакції будуть спостерігатися домішки HNO_3 та HX .

Самоочищувані стекла. TiO_2 – сполука, прозора для видимого світла, тому тонкі плівки з TiO_2 , нанесені на скло, непомітні для ока. А саме скло, покрите тонкою плівкою TiO_2 , здатне самоочищуватися під дією світла від органічних забруднень за рахунок фотокаталітичного процесу окиснення.

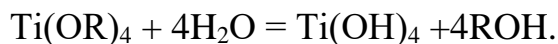
Дзеркала та скло, що не запотівають. Запотівання скла пов'язане з поганою змочуваністю поверхні, тобто утворенням на поверхні крапельок води, що розсіюють світло. Найчастіше поверхня скла або дзеркала погано змочується через забруднення органічними речовинами, що потрапляють на них з повітря або при дотику, наприклад, руками. Тонка прозора плівка фотоактивного TiO_2 під дією світла руйнує органічні забруднювачі, поверхня добре змочується та вода, що потрапляє на таку поверхню, не збирається у краплі, а розтікається по поверхні, а потім випаровується.

Використання фотокаталізу для очищення води. Так само, як і у повітрі, у воді органічні домішки, потрапивши на поверхню частинки TiO_2 , можуть бути окиснені до CO_2 та води. Найбільш перспективне використання TiO_2 для очищення стічних вод у накопичувальних резервуарах та відстійниках. Наприклад, пестициди, що використовуються у сільському господарстві, у водоймах руйнуються протягом кількох місяців. Додавання невеликих кількостей нешкідливого TiO_2 дозволяє скоротити цей час до кількох днів без використання штучних джерел світла.

Існує декілька методів одержання TiO_2 , найбільш розповсюдженими з яких представлені нижче.

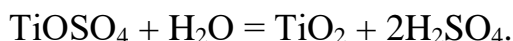
Золь-гель метод одержання титану (IV) оксиду поєднує процеси хімічного перетворення розчинів солей титану або титаноорганічних речовин в гідроксид титану $\text{Ti}(\text{OH})_4$ і його подальшу поліконденсацію з утворенням колоїдних

частинок:



У порівнянні з іншими методами золь-гель технології дають можливість впливати на структуру та морфологію частинок TiO_2 , оптимізувати енергетичні затрати, а також використовувати просте і доступне технологічне обладнання.

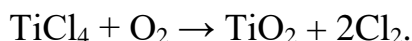
Гідротермальний та сольвотермальний методи. Гідротермальний метод застосовують для одержання однорідних та добре закристалізованих наночастинок TiO_2 . Синтез здійснюють у реакторі високого тиску. За підвищеного тиску має розвиток процес переходу солі титану в нанодисперсний порошок TiO_2 , оминаючи стадію перетворення солі в гідроксид:



Сольвотермальний метод забезпечує більш високу ступінь кристалічності синтезованому TiO_2 , а також розмірну однорідність наночастинок.

Темплатний метод знайшов застосування при одержанні титану (IV) оксиду у вигляді нанострижнів, нанотрубок або пористих матеріалів із однорозмірними і зорієнтованими в одному напрямку порами. Синтез таких матеріалів здійснюється з використанням рідкофазних золь-гель технологій в об'ємі пор іншого матеріалу – темплату (анг. template – шаблон, лекало), що має відповідну пористу структуру. Як темплат при одержанні нанострижнів анатазу або рутилу використовують зазвичай пористу мембрану на основі алюмінію оксиду (Al_2O_3 мембрана).

Метод газофазної конденсації. Газофазна конверсія титановмісного прекурсора базується на осадженні частинок TiO_2 з газової фази. Один із способів газофазного синтезу TiO_2 , що використовується у промисловості, базується на спалюванні TiCl_4 в атмосфері кисню (технологія CVD — Chemical Vapor Deposition) відповідно з рівнянням:



Різновидом газофазної конденсації є плазмохімічний спосіб одержання

TiO₂, який реалізується за рахунок того, що в реакційну суміш, яка містить пару TiCl₄, водень та кисень інжектують електрони з частотою подачі імпульсів 0,5 Гц. Взаємодія TiCl₄ з воднем та киснем при інжекції електронного променя носить вибуховий характер.

Сульфатний метод отримання титану (IV) оксиду базується на гідролізі титану (IV) оксосульфату в середовищі сульфатної кислоти за підвищених температур 80-100 °С. При цьому утворюється титану (IV) гідроксид (TiO(OH)₂·nH₂O), який прожарюють і одержують кристалічний порошок TiO₂ (в залежності від температурного режиму – анатазу або рутилу).

12.2. Експериментальна частина

12.2.1. Прибори, посуд, реактиви

Магнітна мішалка з підігрівом. Електрична плитка. Сушильна шафа. Фотоелектроколориметр. Ультразвукова баня. Ваги технічні. Ваги аналітичні. рН-метр. Адсорбційно-фотокаталітична установка. Термостійкий скляний реактор. Хімічний стакан ємністю 250 см³. Скляна паличка. Фарфорова чаша. Термометр. Вакуум-фільтруюча установка. Ексикатор з бензолом. Папір фільтрувальний. Вихідний порошок оксисульфату титану. Сульфатна кислота. Метиленовий синій. Метиленовий червоний.

12.2.2. Синтез зразку сорбента-фотокаталізатора титану(IV) оксиду сульфатним методом

12.2.2.1. Опис схеми установки

Для синтезу титану (IV) оксиду сульфатним методом використовують лабораторну установку, яка зображена на рис. 12.4. Вона складається із

магнітної мішалки з підігрівом (або електричної плитки) 1, термостійкого скляного реактора 2, в який поміщено магніт у тефлоні 3, а також термометр 4. Лабораторна установка обладнана повітряним холодильником 5.

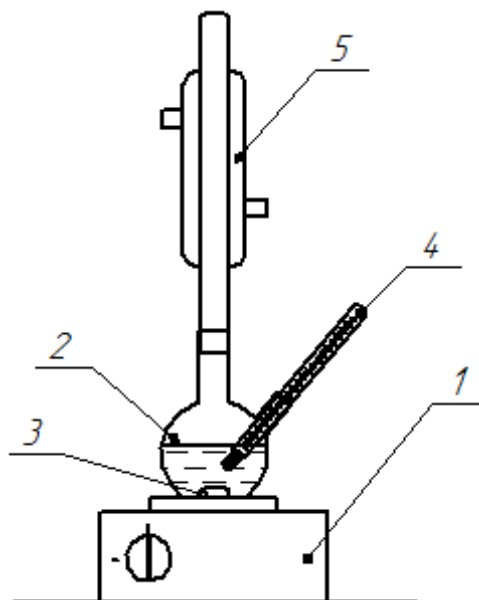


Рис. 12.4. Схема лабораторної установки:
1 – магнітна мішалка; 2 – термостійкий скляний реактор; 3 – магнітний елемент у тефлоні; 4 – термометр; 5 – повітряний холодильник

12.2.2.2. Синтез титану (IV) оксиду

Наважку вихідного оксосульфату титану масою 5,00 г за допомогою сухої хімічної лійки вносять у термостійкий скляний реактор, куди також додають розчин сульфатної кислоти. Для цього концентровану сульфатну кислоту розбавляють водою (**Обережно! Наливати кислоту у воду**) до певної концентрації (за вказівкою викладача). Приготований таким чином розчин кислоти ємністю 100 см³ вносять у реактор, який легко струшують рукою. Термостійкий скляний реактор обгортають фольгою для теплоізоляції, всередину його поміщають термометр, і ставлять на магнітну мішалку, увімкнувши підігрів. Синтез сорбенту-фотокаталізатору проводять при значенні температури 50-100 С і тривалості синтезу 60-120 хв. (за вказівкою викладача). По закінченню процесу вимикають підігрів і мішалку; далі вміст

колби охолоджують під струменем теплої, а потім холодної води. Відокремлення отриманого осаду проводять у вакуум-фільтрувальній установці з використанням двох-трьох фільтрів «зелена стрічка». Отриманий на фільтрі осад промивають водою (п'яти-кратним об'ємом води по 100 см³). Промитий зразок сорбенту-фотокаталізатору висушують за температури 100 °С впродовж 2 годин та зважують на технічних вагах.

Вихід продукту визначають за формулою:

$$\Phi = (m_2 / m_1) \cdot 100\%,$$

де m_1 – теоретично можлива маса титану (IV) оксиду, що розрахована за хімічними рівняннями (скласти самостійно), г; m_2 – маса отриманого титану (IV) оксиду, г.

12.3. Дослідження адсорбційних і фотокаталітичних властивостей титану (IV) оксиду

12.3.1. Опис схеми установки

Лабораторна установка для дослідження адсорбційних і фотокаталітичних властивостей зображена на рисунку 12.5а і 12.5б відповідно, вона складається з магнітної мішалки 1, скляного стакану 2 ємністю 100 см³ та ультрафіолетової лампи 3.

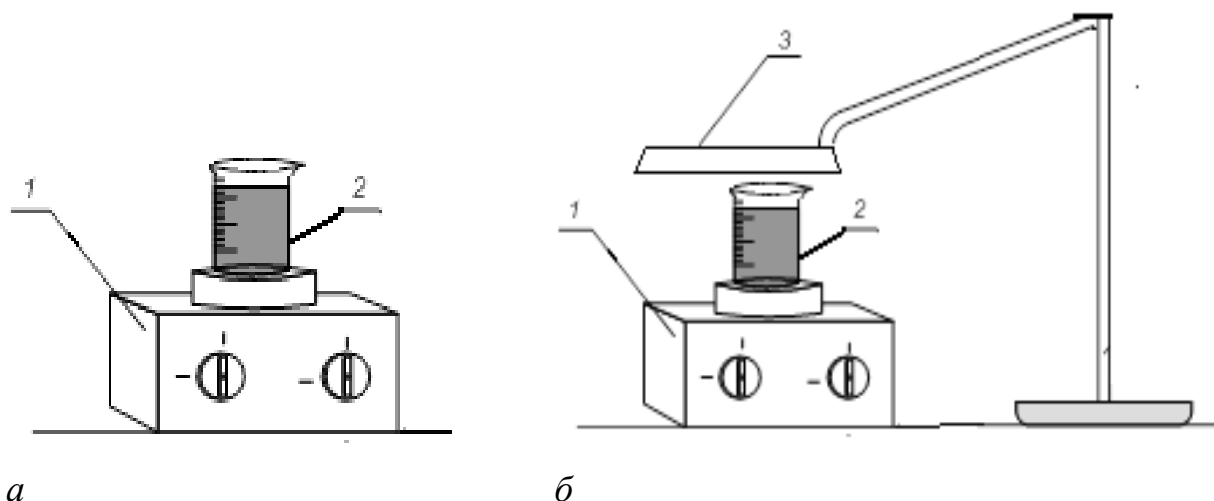


Рис. 12.5. Лабораторна установка для дослідження адсорбційних і фотокаталітичних властивостей зразків:
а – дослідження адсорбційних властивостей, *б* – дослідження каталітичних властивостей; 1 – магнітна мішалка, 2 – скляний стакан, 3 – УФ-лампа

12.3.2. Визначення сорбційних та фотокаталітичних властивостей отриманого каталізатору за барвниками

Зважують на аналітичних вагах в скляному бюксі наважку 0,01 г відповідного барвника (метиленового блакитного або метиленового червоного) і кількісно переносять до мірної колби ємністю 1 дм³.

Доводять до мітки дистильованою водою, закривають пробкою і ретельно перемішують. Вимірюють оптичну густину приготованого розчину, підбираючи необхідну довжину хвилі та товщину кювети, а також рН отриманого розчину барвника.

Сорбційні властивості фотокаталізаторів досліджують наступним чином: в скляний стакан за допомогою циліндру наливають 50 см³ розчину барвника і додають наважку 0,05 г титану (IV) оксиду зваженого на технічних вагах.

Далі титану (IV) оксид диспергують у розчині барвника на ультразвуковій бані впродовж 5 хвилин, після чого вимірюють рН розчину; далі скляний стакан з суспензією встановлюють на магнітну мішалку і проводять сорбцію протягом 30 хвилин, по завершенню процесу осад відділяють від розчину на

центрифузі (час і кількість обертів за вказівкою викладача) і вимірюють оптичну густину отриманого розчину.

Фотокаталітичні властивості фотокаталізаторів досліджують аналогічно, але додатково використовують ультрафіолетову лампу для опромінення суспензії (лампу підносять якомога ближче до поверхні стакану, див. рис. 12.5б).

Адсорбційні і фотокаталітичні властивості титану (IV) оксиду оцінюють за ступенем знебарвлення розчину:

$$a = [(A_o - A_p) / A_o] \cdot 100\%,$$

де A_o – оптична густина вихідного розчину барвника, мг/дм³; A_p – оптична густина розчину фотокаталізу, мг/дм³.

12.3.3. Визначення питомої площі поверхні зразків

Перед початком досліджень наважку зразку масою ~1 г, взяту із точністю до 0,001 г, поміщають в попередньо зважений (разом з кришкою) скляний бюкс і висушений з відкритою кришкою у вакуумній сушарці за температури 100-150 °С впродовж 1 години. Для цього бюкс з наважкою поміщають в ексикатор з бензолом і через кожні 30 хвилин зважують на аналітичних вагах до встановлення постійної маси.

Після цього проводять розрахунок питомої площі поверхні ($S_{\text{пнт}}$, м²/г) за формулою:

$$S_{\text{пнт}} = \frac{\Delta g \cdot N_A \cdot S_0}{g_{\text{сорб}} \cdot M_{\text{бенз}}},$$

де Δg – маса сорбованого бензолу, г; N_A – число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; S_0 – площа, яку займає одна молекула бензолу, $39 \cdot 10^{-20}$ м²; $g_{\text{сорб}}$ – маса наважки, г; $M_{\text{бенз}}$ – молярна маса бензолу, 78 г/моль.

Усі отримані результати оформлюють у табл. 12.1.

Таблиця 12.1. Результати експериментальних досліджень

Зразок	$S_{\text{нм}}, \text{м}^2/\text{г}$	Барвник	$c_0, \text{мг/дм}^3$	A_0	Адсорбційні властивості		Фотокаталітичні властивості	
					A_x	$x, \%$	A_x	$x, \%$

12.4. Техніка безпеки

1. Під час роботи не залишати без догляду лабораторну установку.
2. Для запобігання термічних опіків при вилученні гарячої фарфорової чаші із сушильної шафи користуйтеся металічним захватом.
3. Дотримуватися правил роботи з хімічними речовинами та електричними приладами.

12.5. Контрольні запитання

12.4.1. Допуск до роботи

1. Які модифікації титану (IV) оксиду ви знаєте?
2. Перелічіть методи його отримання.
3. У чому полягає мета роботи?
4. Опишіть лабораторну методику отримання титану (IV) оксиду та дослідження його сорбційно-фотокаталітичних властивостей.

12.4.2. Захист роботи

1. Наведіть хімізм сульфатного методу отримання титану (IV) оксиду?
2. Назвіть області використання титану (IV) оксиду і на яких властивостях

TiO₂ вони базуються?

3. Охарактеризуйте прийоми, які використовують для отримання тієї чи іншої модифікації титану (IV) оксиду.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ТА РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ. – К.: Наукова думка, 1977. – 222 с.
2. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли: Справ. – М.: Химия, 1972. – 57 с.
3. Bansal R.C., Denner J.B., Stoeckly F. Active carbon. – New York and Basel: Marcel Dekker, 1988. – 482 p.
4. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Петровой. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Из-во МГУ, 1990. – 318 с.
5. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // Carbon. – 1994. – Vol. 32, №5. – P. 759-769.
6. Leon y Leon C. A., Radovic L. R. Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces // Chemistry and Physics of Carbon. – New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker, 1994. – P. 213-310.
7. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. – М.: Высш. школа, 1973. – 203 с.
8. Menendez J.A., Illan-Gomez M.J., Leon y Leon C.A., Radovic L.R. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons // Carbon. – 1995. – Vol. 33, № 11. – P. 1655-1659.
9. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – К.: Наукова думка, 1981. – 200 с.
10. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
11. Сорбенты и сорбционные процессы // Межвуз. сб. науч. тр.: Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета / Под ред. Н.Ф. Федорова. – Л.: ЛТИ, 1989. – 179 с.
12. Олонцев В.Ф. Некоторые тенденции в производстве и применении активных углей в мировом хозяйстве // Химическая промышленность. – 2000. –

Вып. 395, №8. – С. 7-14.

13. Николаев В.Г., Стрелко В.В. Гемосорбция на активированных углях. К.: Наук. думка, 1979. – 286 с.

14. Barton S.S., Evans M.J.B., Halliop E., MacDonald J.A.F. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon // Carbon. – 1997. – Vol. 35, №9. – P. 1361-1366.

15. Papirer E., Sheng Li., Donnet J.B. Contribution to the study of basic surface groups on carbons // Carbon. – 1987. – Vol. 25, №2. – P. 243-249.

16. Lopes-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques // Carbon. – 1999. – Vol. 37. – P. 1215-1221.

17. Suarez D., Menendez A., Fuente E., Montes-Moran M.A. Contribution of pyron-type structure to carbon basicity: An ab Initio Study // Langmuir. – 1999. – Vol. 15. – P. 3897-3904.

18. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. – Новосибирск, 1995. – 518 с.
Волова Т.Г. Биотехнология. – Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения Российской Академии наук, 1999. – 252 с.

19. Глоба Л.И. Очистка природной воды гидробионтами, закрепленными на волокнистых насадках // Химия и технология воды. – 1992. – т.14, № 1. – С.63-67.

20. Илялетдинов А.Н. Микробиологическая очистка воды от тяжелых металлов // Водные ресурсы. – 1980. – №2. – С.158-169.

21. Илялетдинов А.Н., Алиева Р.М. Микробиология и биотехнология очистки промышленных сточных вод. – А-Ата: Гылым, 1990. – 250 с.

22. Ховрычев М.П. Поглощение ионов меди клетками *Candida utilis* // Микробиология. – 1973. – т.XLII, – №5. – С. 839-843.

23. Diebold U. The surface science of titanium dioxide / Sur Sci Rep. – 2003. – P. 48-229.

24. Li, J.-G. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions

conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties / T. Ishigaki, X. Sun // J. Phys. Chem. – 2007. – V.111. – P 55-67.

25. Xiaobo C., Samuel S.M. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // Chemical Reviews. – 2007. – Vol. 107. – No. 7. – P. 2891-2959.

26. Донцова Т.А., Бредихін І.В. Механізм фотокаталізу на поверхні TiO_2 // Наукові вісті. – 2013. – №3(89). – С. 114-118.

27. Савинов Е.Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха //Соровский образовательный журнал. – 2000. – Т. 11. - №6. – С. 52-56.

28. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.

29. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.:Химия, 1976. – 512 с.

ВИЗНАЧЕННЯ ПОКАЗНИКА ЗАЛОМЛЕННЯ

Показником заломлення називають відношення швидкості розповсюдження світла у вакуумі до швидкості розповсюдження світла у досліджуваній речовині. На практиці визначають так званий відносний показник заломлення, тобто відношення швидкості розповсюдження світла у повітрі до швидкості розповсюдження світла у досліджуваній речовині.

Показник заломлення залежить від температури та довжини хвилі світла, при якому проводять визначення. У розчинах показник заломлення залежить також від концентрації речовини та природи розчинника.

Рефрактометрія застосовується для визначення концентрації речовини у розчині, яку знаходять за графіком залежності показника заломлення від концентрації. На графіку вибирають інтервал концентрацій, у якому спостерігається лінійна залежність між коефіцієнтом заломлення і концентрацією. У цьому інтервалі концентрацію можна розрахувати за формулою:

$$X = (n - n_0) / F,$$

де X – концентрація розчину; n – показник заломлення розчину; n_0 – показник заломлення розчинника при такій самій температурі; F – фактор, що дорівнює величині приросту показника заломлення при збільшені концентрації на 1 % (встановлюється експериментально).

БУДОВА И ПРИНЦИП РОБОТИ РЕФРАКТОМЕТРУ

На рисунку 1 приведена оптична схема рефрактометра. Розчин, який досліджують, поміщають між площинами двох призм – освітлювальної 4 і вимірювальної 5. Від джерела світла 1 конденсори 2 і 3 промінь світла

направляється на вхідну грань освітлювальної призми, потім проходить тонкий шар дослідної речовини і площини вимірювальної призми.

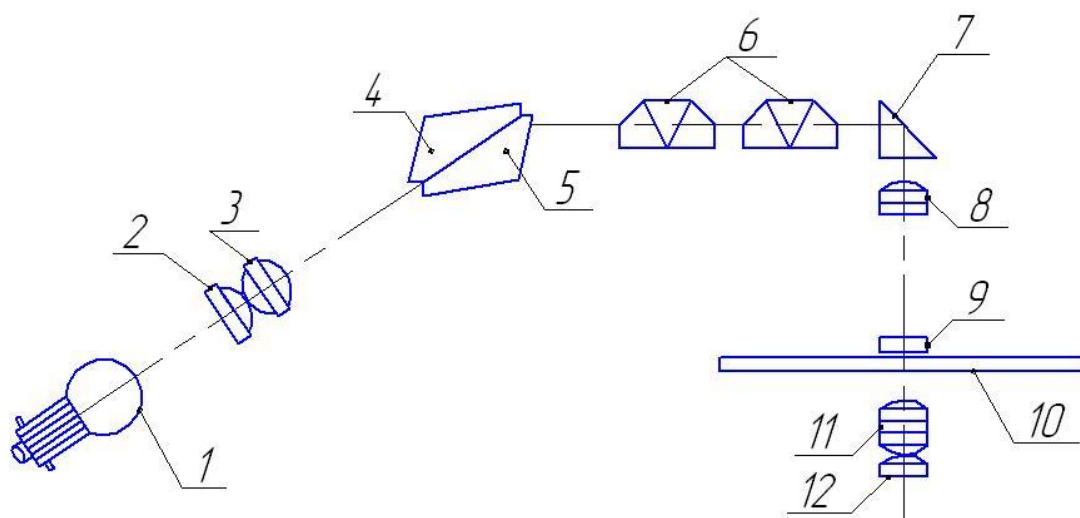


Рис. 1. Оптична схема приладу:

1 – джерело світла; 2, 3 – конденсор; 4 – призма освітлювальна;
5 – призма вимірювальна; 6 – призми прямого зору; 7 – призма відбивальна;
8 – об’єктив зорової труби; 9 – сітка; 10 – шкала; 11, 12 – окуляр зорової труби

Згідно закону граничного заломлення:

$$n_D = n_o \sin I, \quad (1)$$

де n_D – показник заломлення досліджуваної речовини; n_o – показник заломлення оптичного скла, із якого виготовлена вимірювальна призма; I – граничний кут заломлення.

Промені, граничні і заломлені під різними кутами, що вийшли потім з вимірювальної призми через другу її грань, пройшовши через призми дисперсійного компенсатора 6 і призму відбиття 7, фокусуються об’єктивом зорової труби 8 в її полі зору, утворюючи світлу і темну частини поля, розділені прямою границею. Грань освітлювальної призми матована, розвіяне на ній світло переходить в рідину під всіма можливими кутами (від 0 до 90°). Якщо показник заломлення рідини менше показника заломлення призми, то промені проломлюються від 0 до граничного. В окулярі зорової труби 11 при цьому

спостерігається границя світла і тіні, перехресчування сітки 9 і шкали 10. положення цієї границі світлотіні залежить від величини граничного кута заломлення φ , який в свою чергу залежить від показника заломлення рідини що досліджується. Це дає можливість проградувати шкалу рефрактометра по показникам заломлення або, відповідно, по концентрації розчину.

Відлік по шкалі проводять після того як установиться спектральне забарвлення границі світлотіні в положенні перетину границею світлотіні середини перекриття сітки.

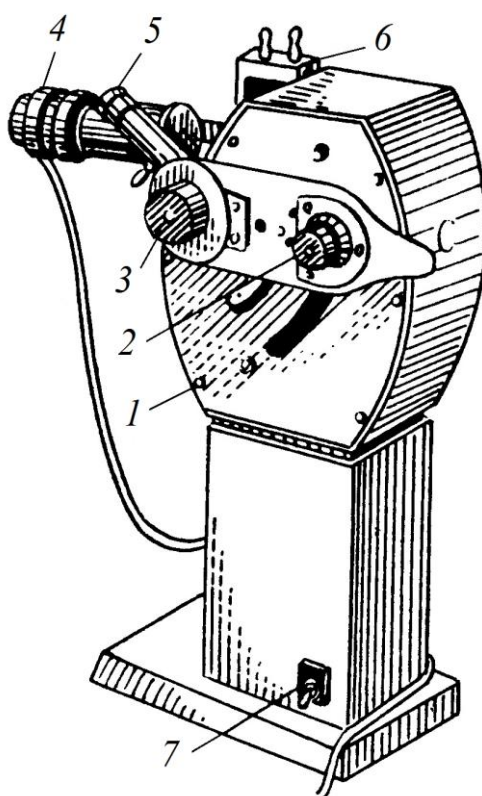


Рис 2. Загальний вигляд приладу:
1 – корпус; 2 – окуляр; 3 – дисперсійний
компенсатор; 4 – освітлювач; 5 – термометр;
6 – верхня призма; 7 – вимикач

Конструктивно рефрактометр складається з двох основних частин: верхня – корпус 1 і нижня – основа (рис. 2). До корпусу кріпляться камери: верхня і нижня. Нижня камера, що містить вимірювальну призму, жорстко закріплена на

корпусі; верхня камера, містить в собі освітлювальну призму, з'єднана шарніром з нижньою і може повертатись відносно неї.

Нижня і верхня камери мають вікна, що закриваються пробкою. На штуцері нижньої камери рухливо укріплений освітлювач 4, світло від якого може бути спрямоване в одне з вікон камери. Кожна камера обладнана двома штуцерами для підведення і виведення термостатуючої рідини (води). За допомогою гумових трубок штуцери з'єднуються з каналами, розташованими усередині камер.

Для контролю температури вимірюваної речовини служить термометр 5, укріплений на штуцері нижньої камери за допомогою накидної гайки. З боку передньої кришки корпусу видно шкалу рефрактометра.

На осі приладу укріплені окуляр 2 для спостереження межі світлотіні і руків'я для поєднання її з перехрестям сітки; лімб дисперсії для усунення забарвленості спостережуваної в окуляр межі світлотіні; механізм наведення (знаходиться в середині корпусу), який разом з руків'ям може обертатися уздовж шкали.

На корпусі є закритий пробкою отвір для введення ключа і установки нульової точки. В середині основи розташовані знижуючий трансформатор запобіжник і увесь електричний монтаж. На передній стінці основи знаходиться вимикач освітлювача, а на бічній стінці – шнур з вилкою для підведення живлення від мережі. Межа допустимої похибки вимірів по шкалі $n_D^{20} = 0,0001$, по іншим шкалам $\pm 0,1 \%$.

ПІДГОТОВКА ДО ВИМІРЮВАННЯ

Рефрактометр встановлюють в зручне для вимірів положення, укріплюють термометр і приєднують камеру до термостатуючої установки так, щоб вода поступала у верхню частину камери і виходила з штуцера, в якому

встановлений термометр. Температуру в камері підтримують на рівні $20 \pm 0,1$ °C. При цій температурі перевіряють і встановлюють правильність нульової точки.

Нульову точку встановлюють по дистильованій воді. Для цього верхню камеру відкривають, промивають дистильованою водою або спиртом поверхні вимірювальної і освітлювальної призми і досуха витирають їх серветкою або ватою. Потім оплавленим кінцем скляної палички на площину вимірювальної призми 1-2 краплі дистильованої води. Закривають верхню камеру і, зміщуючи освітлювач направляють промінь світла у вікно верхньої камери. Потім, переміщаючи руків'я з окуляром уздовж шкали вгору і вниз, вводять в поле зору межу світлотіні.

Різкість межі світлотіні, штрихів шкали і перехрестя сітки по оку спостерігача встановлюють обертанням гайки окуляра; забарвленість межі світлотіні усувають обертанням руків'я дисперсійного компенсатора.

Межу світлотіні підводять до центру перехрестя сітки. При цьому межа світлотіні повинна знаходитися на поділці 1,3329 шкали n_{D}^{20} і 0 % шкали сухих речовин. Якщо межа світлотіні не співпадає зі значеннями, приведеними вище, то установку нульової точки роблять таким чином: центр перехрестя встановлюють за шкалою на ділення нульової точки, відкручують гайку на корпусі приладу і обертанням ключа, що додається до приладу, підводять межу світлотіні до центру перехрестя сітки, тобто до потрібного ділення шкали. Установку нульової точки перевіряють 2-3 рази шляхом зміщення руків'ям межі світлотіні і знову підводять її до перехрестя сітки.

Вимір показника заломлення прозорих рідин і розчинів роблять аналогічно виміру показника заломлення дистильованої, води при установці нульової точки. Показник заломлення нев'язких розчинів вимірюють як у світлі, що проходить, (світло спрямовується у вікно верхньої камери), так і у відбитому (світло спрямовується у вікно нижньої камери). Напрямок світла визначається дослідним шляхом.

КЛАСИФІКАЦІЯ ІОНІТІВ НІКОЛЬСЬКОГО

Одна з основних фізико-хімічних характеристик будь-якого іоніту – його обмінна ємкість або обмінна здатність. Кількість активних груп, що визначають максимальну обмінну ємкість, у даному іоніті завжди постійна, але їхня здатність до обміну залежить від природи груп, а також від типу і концентрації у розчині іонів, що обмінюються. З цієї причини величина ємкості буде невизначеною, якщо не вказані умови, за яких вона виміряна.

Масова обмінна ємкість Γ_M – це кількість еквівалентів даного іону M^{z+} , що поглинута 1 кг іоніту (екв/кг або мекв/г), що знаходиться у рівновазі з розчином певної концентрації (активності) цього іона та H^+ -іонів.

Об'ємна обмінна ємкість – це число мекв іона, що поглинені 1 cm^3 набряклого іонообмінного матеріалу. Якщо всі іони іоніту, що здатні до обміну, заміщені іоном M , то обмінна ємкість називається повною (граничною) Γ_M^o .

Оскільки іоніти мають або кислотні, або основні властивості, то при обміні в водних розчинах дуже велике значення має рН середовища. В основу запропонованої Нікольським класифікації іонітів, покладена залежність обмінної здатності від рН.

I тип: іоніти, що проявляють властивості сильних кислот або сильних основ. Катіоніти цього типу характеризуються легкістю витіснення з них іонів H^+ різними іншими катіонами. Якщо графічно зобразити Γ_M – кількість поглинених катіонітом іонів металу M при постійній їх концентрації в розчині, в залежності від рН рівноважного розчину, то вийде крива I, зображена на рис.

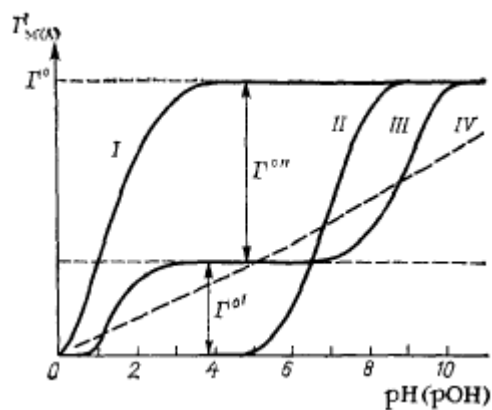


Рис. Залежність обмінної ємності від рН (рОН)
для іонітів різних типів

Обмінна здатність катіонітів I типу по відношенню до іонів металу M^{z+} (Γ_M) швидко зростає зі зростанням рН розчину і вже при малих значеннях рН досягає межі Γ_M^0 , коли практично всі H^+ -іони витиснені з іоніту іонами М. При подальшому зростанні рН обмінна здатність залишається постійною (рівною Γ_M^0).

Аніоніти цього типу характеризуються легкістю обміну іонів OH^- на аніони різних кислот. Графічно залежність обмінної здатності (Γ_A) аніоніту I типу (по відношенню до деякого аніона А) від рОН повинна виражатися тією самою кривою (див. рис.), якщо по осі абсцис замість рН відкласти рОН. Положення кривої I декілька зміщається у горизонтальному напрямку при зміні концентрації в рівноважному розчині іонів M^{z+} (або A^{z-}).

Прикладом іонів I типу можуть слугувати катіоніти, що містять сульфогрупи, та аніоніти з групами четвертинної амонієвої основи.

II тип: іоніти, що проявляють властивості слабких кислот або основ.

Обмінна здатність Γ_M монофункціональних катіонітів цього типу при низьких значеннях рН незначна. При більш високих значеннях рН обмінна здатність такого катіоніту починає швидко зростати, досягаючи граничного значення Γ_M^0 . Таким чином, зміна обмінної здатності Γ_M катіонітів цього типу від нуля до Γ_M^0 відбувається в досить вузькому інтервалі рН (рис., крива II).

Положення цієї області залежить від концентрації іона M^{z+} та природи іоніту: чим слабкіше виражені його кислотні властивості, тим більш високим значенням рН відповідає підйом кривої.

Монофункціональні аніоніти цього типу характеризуються тим, що при низьких значеннях рОН (тобто високих значеннях рН) аніони кислот майже не поглинаються і не витісняють іонів OH^- . При більш високих значеннях рОН обмінна здатність аніоніту у вузькому інтервалі рОН зростає і досягає максимального значення Γ_A^0 (крива II). У аніонітів, аналогічно катіонітам, положення області зростання Γ_A залежить від сили аніоніту як основи: чим більш слабкою основою є аніоніт, тим більше кислим розчинам відповідає ця область.

У кат іонітах II типу можуть бути активні групи, характерні для слабких кислот, наприклад, $-COOH$, $-OH$ та ін. Аніоніти II типу можуть містити активні групи $-NH_3^+$, або $=NH_2^+$, або $\equiv NH^+$.

III тип: іоніти змішаного типу, що проявляють властивості суміші сильної і слабкої кислот або основ.

Залежність обмінної здатності Γ_M (Γ_A) таких іонітів від рН (рОН) зображується кривою III. При низьких значеннях рН (рОН) протікає обмін катіонів металів (аніонів кислот) на іони H^+ (OH^-), що відповідають сильній кислоті (основі).

При більш високих значеннях рН (рОН) починається обмін іонів H^+ (OH^-), відповідних слабкій кислоті (основі).

Іоніти цього типу мають два граничних значення обмінної здатності: $\Gamma_M^{0'}$ і $\Gamma_M^{0''}$. Величина $\Gamma_M^{0'}$ представляє собою ту обмінну ємність іоніту, яка зумовлена присутністю в ньому сильнокислотних або сильноосновних груп; $\Gamma_M^{0''} = \Gamma_M^0 - \Gamma_M^{0'}$ представляє собою ту обмінну ємність іоніту, яка обумовлена присутністю будь-якої з груп, характерних для слабкої кислоти (основи).

Прикладами іонітів III типу можуть слугувати деякі сульфофенолові смоли, що містять групи $-\text{OH}$ і $-\text{SO}_3\text{H}$, і аніоніти, що містять, наприклад, групи $\equiv\text{NH}^+$ і $\equiv\text{N}^+$.

IV тип: іоніти, обмінна здатність яких безперервно зростає в міру підвищення рН (для катіонітів) або рОН (для аніонітів) в широкому інтервалі їх значень (крива IV).

Такі іоніти ведуть себе подібно до суміші багатьох кислот чи основ різної сили (наприклад, подібно універсальним буферним сумішам). У іонітів IV типу часто не можливо визначити граничне значення обмінної здатності, тому що навіть при дуже високих значеннях рН (рОН) обмінна здатність їх продовжує змінюватися.

Типові приклади іонітів IV типу – ґрунти, глини, деякі синтетичні неорганічні іоніти. Особливістю іонітів IV типу є те, що їх обмінна здатність змінюється поступово в широкому інтервалі рН. Іншими словами, ці іоніти виявляють буферні властивості в дуже широкій області значення рН. Наприклад, чорнозем має велику буферність в усьому дослідженому інтервалі рН (від 3 до 13), в той час як іоніти I та II типів виявляють буферні властивості протягом 2-3 одиниць рН.

До якого з чотирьох типів належить іоніт, можна визначити, побудувавши за експериментальними даними графік залежності обмінної здатності іоніту від рН.

Всі криві типу I – III (рис.) зміщуються в горизонтальному напрямку при зміні природи обмінюючих іонів М в різній мірі залежно від селективності іоніту до цих іонів. Для деяких іонітів, що володіють особливо різко вираженою селективністю до якого-небудь іону розчину, це зміщення може бути дуже значним. Так, для деяких неорганічних іонітів характер залежності Γ_M від рН може змінюватися від I до III типу для різних систем протиіонів $\text{H}^+ - \text{M}^{z+}$.